Zur Kenntnis

der

p-Dialkyldioxychinone

und der

Pipitzahoïnsäure

ROBERT LEEPIN

Zur Kenntnis

der

p-Dialkyldioxychinone

und der

Pipitzahoïnsäure

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ROBERT LEEPIN

AUS RIGA-FISTEHLEN (LIVLAND)

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL
BUCHDRUCKEREI J. HAUPT
1912

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 23. Oktober 1912.

Prof. Dr. Rud. Fueter
Dekan.

Weltits

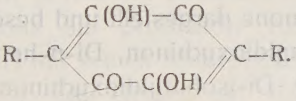
brahlim JAHNIM.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546706_0124

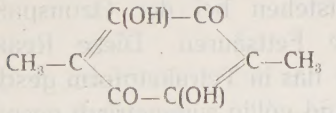
Theoretischer Teil.

Bei der Synthese der homologen Oxalessigester aus Oxalester und den Estern von einbasischen Fettsäuren hatten *Fr. Fichter*[1]) und *A. Willmann* die Beobachtung gemacht, dass jedesmal dann, wenn an Stelle von Natriumalkoholat das freie Metall als Kondensationsmittel verwendet wird, ein rotes wohl kristallisiertes Nebenprodukt entsteht. Es gelang ihnen nachzuweisen, dass die neuen Produkte, deren erstes bereits *Ed. Arnold*[2]), ein Schüler von *W. Wislicenus*, bei der Darstellung des Methyloxalessigesters aus Oxalester und Propionsäureester bei Gegenwart von Natriummetall in den Händen gehabt hat (auch *M. Goldhaber*[3]) bei der Darstellung des Äthyloxalessigesters hat die Bildung eines roten Körpers beobachtet), ohne freilich seine Natur aufzuklären, Dioxychinone sind, die sich von p-Dialkylbenzolen ableiten und eine allgemeine Konstitutionsformel

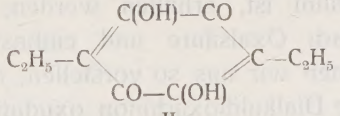


haben.

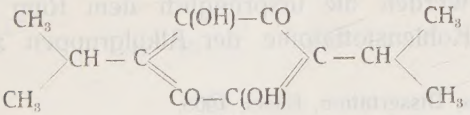
So lieferte die Kombination von Propionsäureester und Oxalester das Dimethyldioxychinon (I.), von Buttersäureester und Oxalester das Diäthyldioxychinon (II.), und von Isovaleriansäureester und Oxalester das Di-isopropyldioxychinon (III.).



I.



II.



III.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2384. (1904.)

[2]) *Ed. Arnold*, Dissertation, Würzburg. 1888.

[3]) *M. Goldhaber*, Dissertation, Basel. 1902.

Solche Ringschlüsse aus aliphatischen Komponenten wurden von *E. Weiss*[1]), *H. Kappeler*[2]) und *H. Glaser*[3]) näher studiert und untersucht. Das Resultat aller dieser Arbeiten war die Erkenntnis, dass:

1. Ausser den schon genannten Fettsäureestern auch Kapronester, Phenylessigester und Hydrozimmtsäureester dialkylierte Dioxychinone liefern können;
2. Diese Kondensationsreaktionen prinzipiell verschieden sind von Oxalessigestersynthesen;
3. Aus solchen alkylsubstituierten Dioxychinonen durch Kochen mit Alkali kristallisierte Körper erhalten werden, nämlich dialkylierte Bernsteinsäuren.

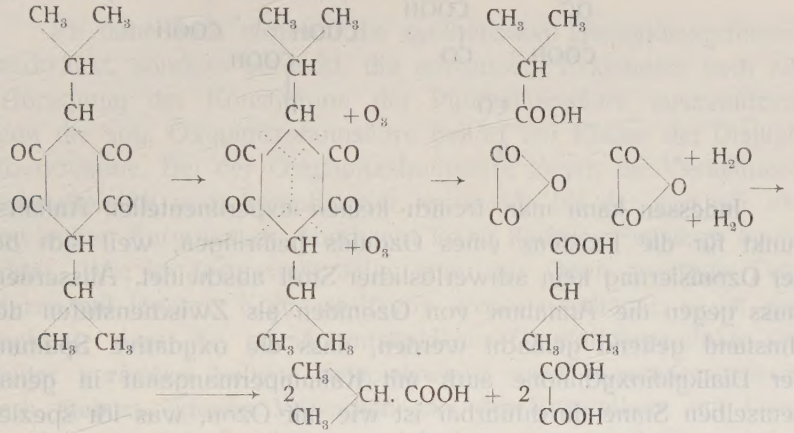
Von diesen Tatsachen ausgehend, publizierte *Fr. Fichter*[4]) eine ausführliche Beschreibung des Mechanismus der Synthese und des Reaktionverlaufes der Alkalispaltung von p-Dialkyldioxychinonen.

M. Jetzer[5]) hat die Synthese von p-Dialkyldioxychinonen, aus Oxalester, einbasischen Fettsäureestern und Natrium als Kondensationsmittel, auch auf höhere Fettsäureester ausgedehnt und folgende Dialkyldioxychinone dargestellt und beschrieben: Di-n-pentyldioxychinon, Di-n-hexyldioxychinon, Di-n-heptyldioxychinon, Di-n-octyldioxychinon und Di-isobutyldioxychinon. Er hat auch das Verhalten der symmetrischen p-Dialkyldioxychinone gegen Ozon studiert und die unerwartete Entdeckung gemacht, dass das Ozon eine viel einfachere Spaltung bewirkt, als das Kochen mit Alkali. Während bei der Alkalispaltung, unter Bildung verschiedener komplizierter Zwischenprodukte, Dialkylbernsteinsäuren, wie das schon erwähnt ist, erhalten werden, entstehen bei der Ozonspaltung einfach Oxalsäure und einbasische Fettsäuren. Diese Reaktion können wir uns so vorstellen, dass das in Tetraketoform geschriebene Dialkyldioxychinon oxydativ und völlig symmetrisch gespalten wird. Dabei werden die ursprünglich dem Ring angehörenden endständigen Kohlenstoffatome der Alkylgruppen zu Carboxylen

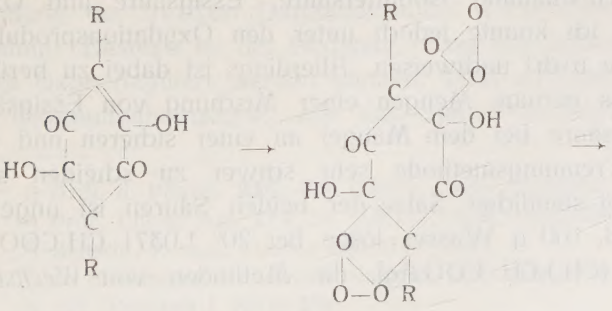
---

[1]) *E. Weiss,* Dissertation, Basel. 1905.
[2]) *H. Kappeler,* Dissertation, Basel. 1908.
[3]) *H. Glaser,* Dissertation, Basel. 1908.
[4]) Annalen d. Chemie **361,** 363. (1908.)
[5]) *M. Jetzer,* Dissertation, Basel. 1910.

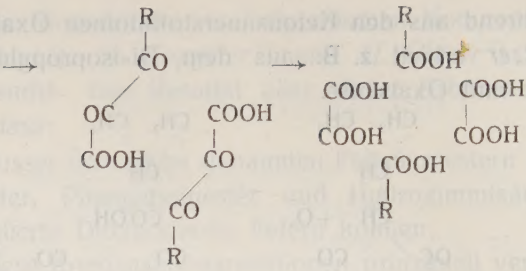
oxydiert, während aus den Ketonsauerstoffatomen Oxalsäure entsteht. *M. Jetzer* erhielt z. B. aus dem Di-isopropyldioxychinon Isobuttersäure und Oxalsäure.



Mir wurde zur Aufgabe gestellt, diese Reaktion auf andere p-Dialkyldioxychinone anzuwenden und zu verallgemeinern. Theoretische Ansichten und praktische Arbeitsmethoden im Gebiete der Einwirkung des Ozons auf organische Körper entwickelte und publizierte *C. Harries*[1]) mit seinen Mitarbeitern. Er hat im Wesentlichen die Einwirkung des Ozons auf Körper mit mehrfachen Bindungen untersucht und daraus sehr interessante Konstitutionsbeweise abgeleitet. In den von mir untersuchten Fällen handelt es sich vielleicht um eine ähnliche Reaktion. Mit einer ganz allgemeinen Schreibweise der Dialkyldioxychinone z. B. konnte man sich die einzelnen Phasen des Prozesses folgendermassen zerlegt denken:



[1]) Annalen d. Chemie **343**, 311. (1905.)
Ebenda. **374**, 288. (1910.)



Indessen kann man freilich keinen experimentellen Anhaltspunkt für die Existenz eines Ozonids beibringen, weil sich bei der Ozonisierung kein schwerlöslicher Stoff abscheidet. Ausserdem muss gegen die Annahme von Ozoniden als Zwischenstufen der Umstand geltend gemacht werden, dass die oxydative Spaltung der Dialkyldioxychinone auch mit Kaliumpermanganat in genau demselben Sinne durchführbar ist wie mit Ozon, was ich speziell am Beispiel des p-Dimethyldioxychinons bewiesen habe.

Es hat sich herausgestellt, dass die Ozonspaltnng von symmetrischen p-Dialkyldioxychinonen allgemein nach dem von *Jetzer* angegebenen Schema verläuft, während bei den asymmetrisch dialkylierten Dioxychinonen diese Auffassung wohl nicht völlig aufrecht zu erhalten ist. Während nämlich Dimethyldioxychinon neben Oxalsäure Essigsäure, Diaethyldioxychinon neben Oxalsäure Propionsäure und Diisopropyldioxychinon neben Oxalsäure Isobuttersäure gibt, verläuft die Reaktion beim Dioxythymochinon nicht so glatt. Das Dioxythymochinon müsste nach der *Jetzer'schen* Anschauung Isobuttersäure, Essigsäure und Oxalsäure geben, ich konnte jedoch unter den Oxydationsprodukten die Essigsäure nicht nachweisen. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass geringe Mengen einer Mischung von Essigsäure und Isobuttersäure bei dem Mangel an einer sicheren nnd einwandfreien Trennungsmethode sehr schwer zu scheiden sind. Die Löslichkeit sämtlicher Salze der beiden Säuren ist ungefähr dieselbe [z. B. 100 g Wasser lösen bei 20° 1.0371 CH_3COOAg, oder 0.9986 $(CH_3)_2CH \cdot COOAg$], die Methoden von *Wechsler*[1])

[1]) Monatshefte f. Chemie **14**, 462; Chem. Centralbl. 1893 II. 737.

oder *S. Holzmann*[1]) sind unzuverlässig (vgl. *A. W. Crossley*[2]), und nach der guten Methode von *K. R. Haberland*[3]) konnte keine Spur Essigsäure gefunden werden.

Ich habe mich nicht auf die synthetischen Dialkyldioxychinone beschränkt, sondern versucht, die gewonnene Erkenntnis auch zur Erforschung der Konstitution der Pipitzahoïnsäure auszunützen; denn die sog. Oxypipitzahoïnsäure gehört zur Klasse der Dialkyldioxychinone. Bei der Oxypipitzahoïnsäure liegen die Verhältnisse wahrscheinlich noch komplizierter, es wurde bei der von mir angewandten Aufarbeitung überhaupt keine flüchtige Fettsäure beobachtet. Wie ich festgestellt habe, kann nun Ozon gesättigte Fettsäuren mit längerer Kohlenstoffkette weiter oxydieren; es ist also denkbar, dass die primär entstandenen Oxydationsprodukte sich weiter verändert haben, beispielsweise wird Isoamylessigsäure, nach meinen eigenen Versuchen, bei der Behandlung mit Ozon abgebaut, und als Oxydationsprodukt konnte nur noch Bernsteinsäure nachgewiesen werden. Andere Fettsäuren, wie die n-Capronsäure[4]) werden bekanntlich durch Salpetersäure zu Essigsäure und Bernsteinsäure oxydiert; die Oenanthsäure[5]) wird durch Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure und Propionsäure, die Isoheptylsäure[6]) durch dasselbe Oxydationsgemisch zu Kohlendioxyd, Essigsäure und Buttersäure abgebaut. Die Oxydation der organischen Stoffe verläuft nun mit Chromsäuregemisch und mit Ozon wahrscheinlich in einem und demselben Sinne, wie die Versuche von *R. Willstätter*[7]) über die Oxydation des Phytols, eines Abbauproduktes des Chlorophylls, zeigen. Er hat durch Anwendung der beiden Oxydationsmittel dieselben Endprodukte erhalten. Deshalb ist der Gedanke, dass alle höheren Fettsäuren durch Ozon oxydiert werden können, nicht unbegründet. Da nun die Oxypipitzahoïnsäure, wie das später ausführlich dargelegt

[1]) Arch. d. Pharm. **236,** 409. (1898.); Chem. Centralbl. 1898 II. 754.
[2]) Proc. Chem. Soc. **174,** 21. (1897.); Chem. Centralbl. 1897 I. 568.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie **38,** 217. (1899.)
[4]) *E. Erlenmeyer,* Annalen d. Chemie. **180,** 215. (1876.)
[5]) *Vgl. Beilstein* I. Seite 435.
[6]) *O. Hecht,* Annalen d. Chemie **209,** 318. (1881.)
[7]) Annalen d. Chemie **378,** 73. (1910.)

wird, eine kürzere ungesättigte Seitenkette und eine längere gesättigte Seitenkette, wahrscheinlich mit 6 Kohlenstoffatomen, besitzt, so kann bei ihr als einem unsymmetrisch dialkyliertem Dioxychinon die Ozonspaltung nicht nach dem Schema von *Jetzer* verlaufen. Wäre sie analog der oxydativen Spaltung des Dioxythymochinons verlaufen, so hätte man eine höhere Fettsäure mit 7 Kohlenstoffatomen erwarten müssen, da aber, wie eben erörtert, derartige Fettsäuren ihrerseits durch Ozon zerstört werden, so war das einzige Produkt ein Abkömmling der Krotonsäure. Inwiefern nun auf Grund der Erkennung der Natur dieses Stoffes unsere Hoffnung, die Konstitution der Pipitzahoïnsäure mit Hilfe der Ozonspaltung der Oxypipitzahoïnsäure, festzustellen, in Erfüllung gegangen ist, das soll kurz erörtert werden.

Die Pipitzahoïnsäure wurde von Prof. *Rio de la Loza* in Mexiko in den Wurzeln „Raiz del Pipitzahuac" entdeckt und isoliert. „Raiz del Pipitzahuac", oder „Radix pereziae" wird in Mexiko sehr geschätzt und die daraus gewonnene Pipitzahoïnsäure als energisches sicher wirkendes Purgirmittel verwendet. In neuerer Zeit hat auch *E. Merck*[1]) die Pipitzahoïnsäure unter dem Namen „Perezol" als Handelspräparat erwähnt. Die Stammpflanze der Raiz del Pipitzahuac, die in mehreren Species vorkommt, trägt den Namen „Trixis Pipitzahuac" und gehört zu der Familie der Compositen. Chemisch wurde die Pipitzahoïnsäure zuerst von *Mason C. Weld*[2]) auf Veranlassung von *v. Liebig* untersucht und die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_3$ gefunden. Später haben dann *R. Anschütz*[3]) und *F. Mylius*[4]) die Pipitzahoïnsäure genauer untersucht und charakterisiert. Sie kamen beide nach den Ergebnissen ihrer Arbeiten zu der Überzeugung, dass die Pipitzahoïnsäure ein Monooxybenzochinon ist. *R. Anschütz* hat gezeigt, dass die Pipitzahoïnsäure sehr wahrscheinlich zwei Seitenketten besitzt, von denen die eine ein nach der Formel C_nH_{2n-1}, die andere ein

[1]) Geschäftsbericht 1900.

[2]) Annalen d. Chemie **95,** 188. (1855.)

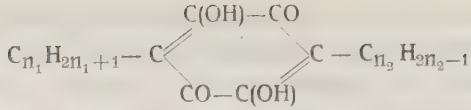
[3]) *R. Anschütz* und *J. W. Leather,* Annalen d. Chemie **237,** 90. (1887.); Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft **18,** 715 (1885.) und *R. Anschütz,* ebend. **18,** 709.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18,** 480 und 936—947. (1885.)

nach der Formel C_nH_{2n-1} zusammengesetzter Kohlenwasserstoffrest ist, dass also in der letzteren Seitenkette sich eine Doppelbindung befindet. Er glaubte mit der Annahme, dass die Konstitution der Pipitzahoïnsäure analog derjenigen des Oxythymochinons sei, nicht irre zu gehen. In neuerer Zeit hat J. Mc. Connel *Sanders*[4]) eine Notiz über die Pipitzahoïnsäure publiziert, in der alle früheren Erkenntnisse preisgegeben werden. Er ersetzte die Formel der Pipitzahoïnsäure $C_{15}H_{20}O_3$ durch $C_{10}H_{16}O_2$ um sie dem Kampferchinon näher zu bringen. Weiter behauptet er, dass die Pipitzahoïnsäure, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd abspalte und ein optisch aktives Sublimat gebe, das seinerseits mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung $C_{11}H_{30}O_{10}$ liefere. Seine Angaben, besonders über die optische Aktivität, klingen so abenteuerlich, dass sie den Wert der ganzen Arbeit stark beeinträchtigen und in Frage stellen. Die Abhandlung ist auch nur in den „Proceedings", nicht im „Journal of the chemical Society" erschienen. Meine eigenen Beobachtungen und Untersuchungen sprechen ausschliesslich zu Gunsten der Ansichten von *R. Anschütz* und *F. Mylius* über die Konstitution der Pipitzahoïnsäure. *F. Mylius* hatte die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ der Pipitzahoïnsäure zunächst aufgelöst in $C_6H_2O_2(OH)(C_9H_{17})$ und den Stoff damit als ein Oxychinon mit einer ungesättigten Seitenkette charakterisiert. *R. Anschütz* ersetzte diese Formel, wie schon oben bemerkt, durch $C_6H_1O_2(OH)(C_{n_1}H_{2n_1+1})(C_{n_2}H_{2n_2-1})$, wobei $n_1+n_2=9$. Beide Forscher haben die Bildung einer Anilinverbindung $C_{15}H_{19}(NHC_6H_5)O_3$ von dunkelblauer Farbe beobachtet, die ihrerseits bei der Verseifung durch Kochen mit Säuren Oxypipitzahoïnsäure liefert. Ganz analog lassen sich mit anderen Basen andere Alkylamidoverbindungen (Toluido-, Methylamido-) gewinnen, die gleichfalls Oxypipitzahoïnsäure liefern.

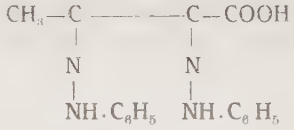
Wenn Pipitzahoïnsäure als Monooxychinon aufgefasst wird, so ist Oxypipitzahoïnsäure naturgemäss ein Dioxychinon $C_6O_2(OH)_2(C_{n_1}H_{2n_1+1})(C_{n_2}H_{2n_2-1})$ und zwar ein dialkyliertes Dioxychinon von vermutlich symmetrischer Anordnung

[4]) Proc. Chem. Soc. **22,** 134. (1906.), Chem. Centralbl. 1906 II., 432.

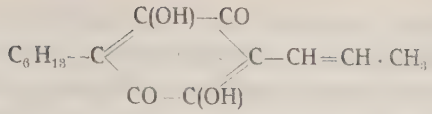


damit aber ist es in den Bereich der im hiesigen Laboratorium untersuchten Dialkyldioxychinone gerückt, und ich durfte hoffen, seine Konstitution, bzw. die Struktur der beiden Seitenketten aufklären zu können.

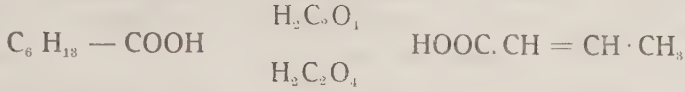
Bei der Ozonspaltung der Oxypipitzahoïnsäure habe ich Oxalsäure und mit Hilfe von Phenylhydrazin das Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure isoliert. Die Bildung irgend einer flüchtigen Fettsäure wurde nicht beobachtet. Die Entstehung der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure aus Oxypipitzahoïnsäure bei der Ozonspaltung lässt sich erklären durch die Annahme, die ungesättigte Seitenkette besitze 3 Kohlenstoffatome, die in der Anordnung $CH=CH \cdot CH_3$, als ein Propenylrest, angeheftet sei. Das Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure entspricht der Formel



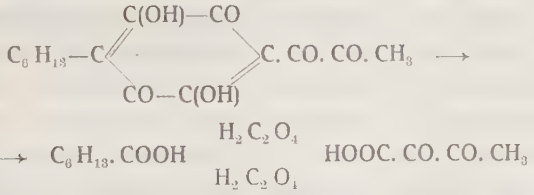
In Osazonen sind die beiden $:N \cdot NH \cdot C_6H_5$-Gruppen an die nebeneinander stehenden Kohlenstoffatome gebunden, deshalb muss auch aus der Oxypipitzahoïnsäure ein Körper mit 2 nebeneinander stehenden reaktionsfähigen Kohlenstoffatomen entstehen, die nur den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen der ungesättigten Seitenkette entsprechen können. Da nun die $\alpha\beta$-Diketobuttersäure noch ein endständiges Methyl besitzt, so fällt damit die Möglichkeit, dass die ungesättigte Seitenkette ein Allylrest sei, weg, und es bleibt nur die andere Möglichkeit eines Propenylrestes übrig. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, dass viele aromatische Pflanzenstoffe eine ungesättigte normale Seitenkette von 3 Kohlenstoffatomen enthalten; allerdings sind die Allylreste ungleich häufiger und verbreiteter als die Propenylreste. Wenn man auf Grund der eben vorgetragenen Überlegungen die Formel der Oxypipitzahoïnsäure weiter auflöst, so kommt man zu folgendem Strukturbild



Es wäre nun anzunehmen, auf Grund der *Jetzer*'schen Reaktion, dass die Ozonspaltung Oxalsäure, Heptylsäure und Crotonsäure liefere



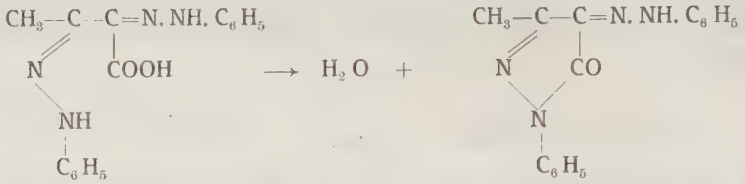
Was für Zwischenprodukte aber bei der Ozonoxydation entstehen und wie das Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure aus den letzeren gebildet wird, das ist nicht ganz klar. Ich versuchte aus Crotonsäure, die ja aus der Oxypipitzahoïnsäure entstehen müsste, durch Ozonoxydation und Behandlung mit Phenylhydrazin das Osazon zu isolieren und so die Richtigkeit meiner Ansichten experimentell zu bestätigen, aber ohne Erfolg. *C. Harries*[1]) und *K. Langheld* haben Isocrotonsäure in wässriger Lösung ozonisiert und dadurch in Acetaldehyd und Glyoxylsäure gespalten; es wäre aber natürlich denkbar, dass beim Ozonisieren der Oxypipitzahoïnsäure der Angriff zuerst an der Doppelbindung in der Seitenkette durch einfache Oxydation stattfindet und dann erst die Spaltung erfolgt



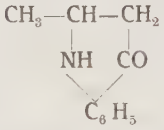
Endlich ist nicht ausser Acht zu lassen, dass bei der Zersetzung eines primär gebildeten Ozonids der Oxypipitzahoïnsäure durch Wasser aktiver Sauerstoff entsteht, der seinerseits den Crotonsäurerest in anderer Art zu oxydieren vermag, als wir es sonst beobachten, z. B. zu Dioxybuttersäure. Die $\alpha\beta$-Dioxybuttersäure haben *R. Fittig*[2]) und *E. Koch* durch Oxydation der Crotonsäure bei 0° mit Baryumpermanganat erhalten. Auf alle Fälle bestehen

[1]) Annalen der Chemie **343**, 352. (1905.)
[2]) Annalen der Chemie **268**, 8. (1892.)

enge Beziehungen zwischen der Crotonsäure und dem Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure; dieses Osazon seinerseits geht durch Ringschluss unter Wasserabspaltung sehr leicht in 4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 3 - methylpyrazolon vom Schmelzpunkt 156° über



L. Knorr[1]) erhielt andrerseits auch aus Crotonsäure direkt mit Phenylhydrazin einen Pyrazolabkömmling, das 1 - Phenyl - 3 - methylpyrazolidon



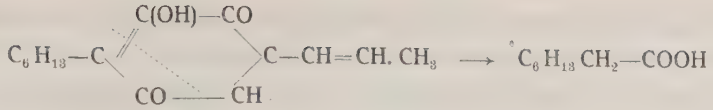
W. Autenrieth[2]) gewann aus β-Chlorkrotonsäureester mit Phenylhydrazin unter anderem das 4 - Benzolazo - 1 - phenyl - 3 - methylpyrazolon.

Wenn man einer Seitenkette der Pipitzahoïnsäure 3 Kohlenstoffatome zuteilt, so bleiben für die andere Seitenkette 6 Kohlenstoffatome übrig und bei der Ozonspaltung der Oxypipitzahoïnsäure müsste neben Crotonsäure eine Heptylsäure entstehen, die aber eben durch Ozon zerstört worden sein kann, wie es oben dargelegt wurde. Eine ganz andere Reaktion, deren Ausarbeitung allerdings noch nicht volikommen abgeschlossen ist, erlaubt augenscheinlich, die längere Seitenkette aus der Pipitzahoïnsäure herauszupräparieren, nämlich die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. Ich erhielt dabei eine flüchtige Säure vom Charakter der gesättigten Fettsäuren und mit 8 Kohlenstoffatomen; die Spaltung müsste dann ungefähr in folgender Art verlaufen sein

---

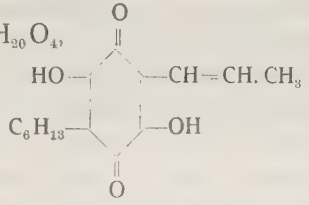
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25,** 759. (1892.)

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29,** 1653. (1896); Vgl. dazu *Fr. Fichter, J. Enzenauer* und *E. Uellenberg* Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33,** 494. (1900.)

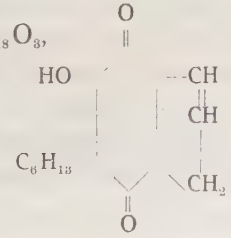


Da eine grosse Zahl von Isomeren $C_8H_{16}O_2$ denkbar, aber nur wenige bekannt sind, so war es mir noch nicht möglich, die Oktylsäure zu identifizieren. Die Bildung einer derartigen Säure hat aber schon *F. Mylius*[1]) bei der Kalischmelze der Pipitzahoïnsäure signalisiert; es ist nur noch eine Frage des Materials und der Zeit, auf dem gewiesenen Wege die Spaltsäure in genügender Menge darzustellen, um ihre Natur erkennen zu können. Aus allen diesen Beobachtungen über die Pipitzahoïnsäure und Oxypipitzahoïnsäure kann man also folgende Konstitutionsformeln ableiten:

1. Oxypipitzahoïnsäure $C_{15}H_{20}O_4$,



2. Perezinon $C_{15}H_{18}O_3$,

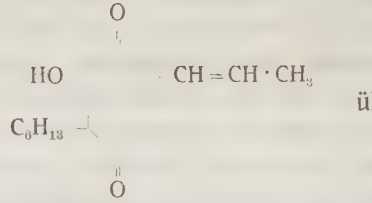


Man verdankt die Entdeckung des Perezinons *F. Mylius*. Es entsteht aus Oxypipitzahoïnsäure durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure infolge von Wasserabspaltung, während die Pipitzahoïnsäure mit konzentrierter Schwefelsäure keine Kondensation erleidet. Aus dem verschiedenen Verhalten der Pipitzahoïnsäure und der Oxypipitzahoïnsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure muss man den Schluss ziehen, das nur die in die Pipitzahoïnsäure neueintretende OH-Gruppe mit einem Atom Wasserstoff der Seitenkette Wasser abspalten kann, nämlich mit einem Wasserstoffatom des Methyls in der ungesättigten Seitenkette, das ja

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 480. (1885.)

unter dem Einfluss der Doppelbindung beweglich ist. Das Perezinon erscheint so als Inden-chinonderivat.

3. Für die Pipitzahoïnsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, selbst bleibt dann nur die Formel



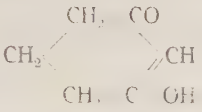
übrig.

Die Oxypipitzahoïnsäure, als ein Dialkyldioxychinon, müsste durch Kochen mit Alkali Dialkylbernsteinsäuren geben, wie das beim Dioxyxylochinon, Diäthyldioxychinon, Di-isopropyldioxychinon und Dioxythymochinon der Fall ist. So lieferte das Kochen des p-Dioxyxylochinons mit Natronlauge eine hoch (h.) und eine niedrig (n.) schmelzende Methyläthylbernsteinsäure, das p-Diäthyldioxychinon eine h. und n. Äthylpropylbernsteinsäure, das p-Di-isopropyldioxychinon eine h. und n. Isopropylisobutylbernsteinsäure und das Dioxythymochinon eine h. und n. Äthylisopropylbernsteinsäure. Alle diese Säuren sind in der Abhandlung „Über synthetische p-dialkylierte Dioxychinone" von *Fr. Fichter*[1]) und seinen Mitarbeitern beschrieben. Meine zahlreichen in dieser Richtung ausgeführten Versuche mit der Oxypipitzahoïnsäure haben bis jetzt noch keine verwertbaren Resultate ergeben.

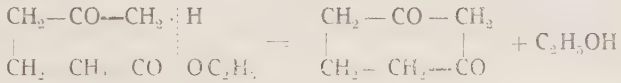
Ich glaubte nun durch gleichzeitige Reduktion und Spaltung einen besseren Erfolg erwarten zu dürfen. Die Spaltung und gleichzeitige Reduktion sollte durch Kochen mit Natriumamalgam und Wasser erreicht werden. Oxypipitzahoïnsäure wird indess durch Natriumamalgam nicht gespalten, sondern nur reduziert und zwar zum Hexylpropenyl-dihydroresorcin. Die Allgemeinheit der neuentdeckten Reaktion habe ich am Dioxythymochinon geprüft, das bei analoger Behandlung zu Methylisopropyl-dihydroresorcin reduziert wird. Die Pipitzahoïnsäure aber einerseits und das nichtsubstituierte Dioxychinon von *R. Nietzki* andrerseits lassen sich nicht zu den entsprechenden Dihydroresorcinen reduzieren.

[1]) Annalen der Chemie **361**, 385. (1908.)

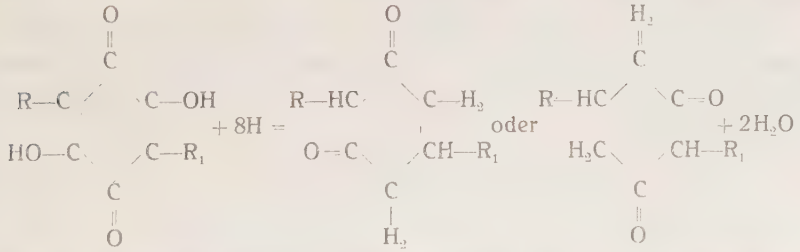
In dieser Reaktion der Dialkyldioxychinone haben wir nun eine neue Darstellungsmethode der Abkömmlinge des Dihydroresorcins und ein neues Hilfsmittel zur Charakterisierung eines Dialkyldioxychinons. In anbetracht der Beziehungen, welche zwischen hydrierten Benzolderivaten und den Terpenen und Kampferarten bestehen, ist das Dihydroresorcin und seine Derivate eifrig studiert und auf synthetischem Wege dargestellt worden. Das Dihydroresorcin selbst, eine Verbindung, die in zwei tautomeren Formen, als m-Oxyketotetrahydrobenzol



und als m-Diketohexamethylen zu reagieren vermag, ist von *G. Merling*[1]) durch Reduktion des Resorcins mit Natriumamalgam dargestellt worden. *D. Vorländer*[2]) hat das Dihydroresorcin aus γ-Acetobuttersäureester durch Abspaltung von Alkohol innerhalb des Moleküls



erhalten und gezeigt, dass allgemein aus δ-Ketonsäureestern die Derivate des Dihydroresorcins entstehen. Die Reduktion von p-Dialkyldioxychinonen mit Natriumamalgam, die nach dem Schema

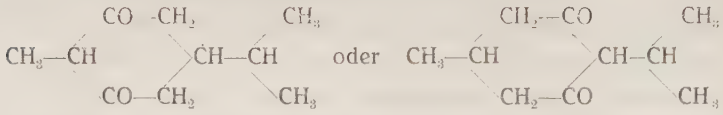


verläuft, ist eine weitere Darstellungsmethode der Alkyldihydroresorcine. Ich kann allerdings weder für das Dihydroresorcin aus

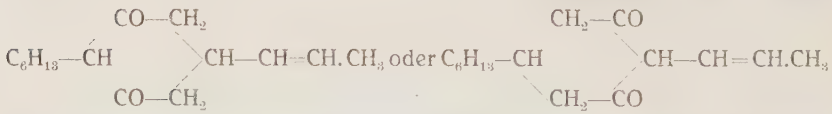
[1]) Annalen der Chemie **278,** 20. (1894.)
[2]) Annalen der Chemie **294,** 253. (1897.)

Dioxythymochinon, noch für dasjenige aus Oxypipitzahoïnsäure entscheiden, welche der beiden möglichen Formeln richtig sind:

Methyl-isopropyl-dihydroresorcin



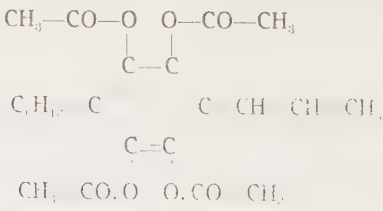
Hexyl-propenyl-dihydroresorcin



Die Reaktion ist sehr bemerkenswert, weil nicht vorauszusehen war, dass ein Dioxychinon der angegebenen symmetrischen Struktur bei der Reduktion einen unsymmetrisch gebauten Körper mit Metastellung der Sauerstoffatome geben würde. *J. Thiele*[1]) hatte in vergleichbarer Weise aus Oxyhydrochinon mit Natriumamalgam ebenfalls Dihydroresorcin erhalten. Das 1, 2, 3, 5 Tetraoxybenzol gibt mit Natriumamalgam Phloroglucin[2]); Pyrogallol wird nicht reduziert.

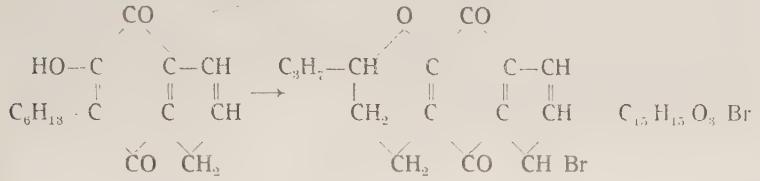
Der Vollständigkeit wegen sei angeführt, dass ich auch einige Ozonisierungsversuche mit dem gewöhnlichen Benzochinon angestellt habe, um mich zu überzeugen, dass der Grund der Spaltbarkeit der Dioxychinone in ihrer Chinonnatur zu suchen sei.

Ferner sei erwähnt, dass die Oxypipitzahoïnsäure näher charakterisiert wurde durch die Darstellung des Dihydro-Tetraacetylderivates, des Tetraacetals vom entsprechenden Hydrochinon, das der Formel



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2841. (1901.)
[2]) *G. de Laire, Tiemann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2026. (1893.)

entspricht. Endlich gelang es, aus dem Perezinon ein prachtvoll kristallisiertes Bromderivat zu gewinnen, das auffallenderweise keine Phenoleigenschaften mehr besitzt. Da es ausserdem der Analyse nach durch die Einwirkung des Broms Wasserstoff verloren hat, und endlich nur durch Anwendung grosser Überschüsse von Brom dargestellt werden kann, so nehme ich an, es sei ein zweiter Ring geschlossen worden unter Anheftung des Hexyls an den Sauerstoff des noch vorhandenen Hydroxyls, so dass die unter Vorbehalt zu gebende Struktur folgende wäre:



Experimenteller Teil.

Oxydation von Dialkyldioxychinonen mit Ozon.

Zur Ausführung der Ozonisierungsversuche habe ich folgende Apparatur[1]) benutzt: An das städtische Gleichstromnetz von 220 Volt Spannung wurde ein Induktorium mit Simonunterbrecher angeschlossen. Das Induktorium selbst diente zum Betriebe eines Ozonisators nach *Gottschalk*[2]). Bei einem Verbrauch von 2—3 Amp. wurde ein 5—7%iges Ozon erzeugt, vorausgesetzt, dass das einlochige Diaphragma im Unterbrecher in gutem Stande ist. Der Sauerstoff wird vor dem Eintritt in den Ozonisator durch eine Schwefelsäure-Waschflasche getrocknet. Die zu oxydierende Substanz kommt mit dem Lösungsmittel in ein dickwandiges Reagenzglas von ca. 100 cm^3 Inhalt und 4—5 cm Durchmesser, das mit einem gut paraffinierten doppeltdurchbohrten Kork verschlossen wird. Durch die eine Bohrung geht ein gebogenes Glasrohr, das mit einem Glasschliff direkt mit dem Ozonisator verbunden ist und bis auf den Boden des Reagenzglases reicht. Durch die andere Bohrung geht ein Chlorcalciumrohr, als Ableitungsrohr und zum Schutz vor der Luftfeuchtigkeit. Ich brachte gewöhnlich nur 0,5—1,0 gr Substanz auf einmal in Reaktion. Die Ozonisierung wurde bis zur vollständigen Entfärbung des mit Eiswasser gut gekühlten Reagenzglasinhaltes durchgeführt. Für 0,5 gr Substanz genügte gewöhnlich eine 1½—2 stündige Ozonisierung. Die Konzentration des Ozons hängt sehr von der Güte des Diaphragmas im Unterbrecher ab. Als Lösungsmittel verwendete ich fast ausschliesslich Chloroform. Ich reinigte Handels-Chloroform durch Ausschütteln mit Wasser, Stehenlassen über Chlorcalcium und Destillieren über Natrium.

[1]) *Fr. Fichter* und *Fr. Rohner*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 4093. (1909.)
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **73**, 497. (1906.)

1. p-Diäthyldioxychinon.

Das p-Diäthyldioxychinon wurde nach den Angaben von *Fr. Fichter*[1]), *A. Willmann*[2]) und *M. Jetzer*[3]) dargestellt. Die Anwendung des Oxalsäuredimethylesters an Stelle von Oxalsäurediäthylester bei der Synthese gab keine merklich bessere Ausbeute. Die reine trockene Substanz wurde in Chloroform gelöst und bis zur vollständigen Entfärbung Ozon eingeleitet. Das Diäthyldioxychinon braucht nicht ganz gelöst zu sein, weil es bei starker Abkühlung des Gefässes sich doch wieder teilweise abscheidet. Wenn die Einwirkung des Ozons einige Zeit gedauert hat, bemerkt man kleine weisse Kristalle neben noch unverändertem Dioxychinon. Am Schluss der Reaktion ist im Reagenzglas eine relativ beträchtliche Menge einer farblosen kristallisierten Substanz ausgefallen, die die Reaktionen der Oxalsäure zeigt. Durch mehrmaliges Ausschütteln der Chloroformlösung mit Wasser werden ihr alle Säuren entzogen; beim Zusammenbringen der Chloroformlösung mit Wasser tritt übrigens eine starke Gasentwicklung von Sauerstoff, vielleicht auch kleine Mengen von Kohlendioxyd, ein. Die wässrige Lösung wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wodurch die Trennung der erwarteten Propionsäure von der Oxalsäure erzielt wurde.

Die Analysen des Silbersalzes der flüchtigen Säure und des Calciumsalzes der nichtflüchtigen Säure ergaben: 0,2115 gr Substanz gaben 0,1581 gr CO_2, 0,0627 gr H_2O und 0,1259 gr Ag.

Berechnet für $CH_3\ CH_2\ COO\ Ag$:	gefunden:
C = 19,90 %	20,38 %
H = 2,79 %	3,31 %
Ag = 59,65 %	59,52 %

I.) 0,2132 gr Substanz gaben 0,1965 gr $CaSO_4$
II.) 0,3100 gr „ „ 0,2841 gr „

Berechnet für $CaC_2O_4 + H_2O$:	gefunden:	
	I.	II.
Ca 27,45 %	27,15 %	27,01 %

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2385. (1904.)
[2]) *A. Willmann*, Dissertation, Seite 28, Basel. 1904.
[3]) *M. Jetzer*, Dissertation, Seite 10, Basel. 1910.

Quantitativer Verlauf der Ozonspaltung.

Nach der Theorie sollten aus einer Molekel Dioxychinon je 2 Molekel Fettsäure und Oxalsäure entstehen. Die approximative Bestimmung der Ausbeute ergab folgende Zahlen:

I.) 1,00 gr Diäthyldioxychinon gab 0,57 gr Baryumpropionat 0,2977 gr Propionsäure und 0,35 gr $CaC_2O_4 + H_2O$ = 0,2151 gr Oxalsäure.

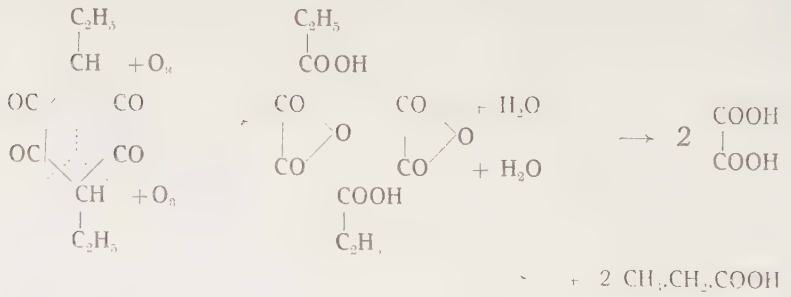
II.) 1,00 gr Diäthyldioxychinon gab 0,68 gr Baryumpropionat 0,3551 gr Propionsäure und 0,36 gr $CaC_2O_4 + H_2O$ = 0,2218 gr Oxalsäure.

1,00 gr Diäthyldioxychinon sollte theoretisch geben: 0,7551 gr Propionsäure und 0,9184 gr Oxalsäure.

Gefunden:

	Propionsäure	Oxalsäure
I.)	39,42 % der Theorie	23,47 % der Theorie
II.)	47,03 % „ „	24,15 % „ „

Es spielen sich neben dem Hauptvorgang wahrscheinlich auch Nebenreaktionen ab, die die schlechte Ausbeute verursachen. Dadurch erklärt sich, wie schon *Jetzer* bemerkt hat, dass die Ozonoxydation zu Oxalsäure sogar in völlig wasserfreiem Chloroform vor sich gehen kann. Das nach der angeschriebenen Gleichung



benötigte Wasser stammt wohl aus der der Ozonisierung unterworfenen Substanz selber, als Produkt einer Nebenreaktion, vermutlich einfache Verbrennung der organischen Substanz zu Kohlendioxyd und Wasser.

2. p-Dioxyxylochinon.

Die Darstellung von p-Dioxyxylochinon erfolgte nach den Angaben von *A. Willmann*[1]). Es wurde bis zur Entfärbung der Chloroformlösung Ozon eingeleitet. Durch Ausschütteln mit Wasser werden die gebildete Oxalsäure und Essigsäure der Chloroformlösung entzogen und mit Hilfe der Destillation mit Wasserdampf getrennt.

Analysen des Baryumsalzes der flüchtigen und des Calciumsalzes der nichtflüchtigen Säure.

0,3717 gr Substanz bei 140° getrocknet gaben 0,3363 gr $BaSO_4$

Berechnet für $(CH_3COO)_2Ba$:	gefunden:
Ba = 53,79 %	53,26 %

0,4922 gr $CaC_2O_4 + H_2O$ gaben 0,4481 gr $CaSO_4$

Berechnet Ca = 27,44 %	gefunden Ca = 26,83 %

3. Die Oxydation des p-Dioxyxylochinons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Analog der Spaltung des Dioxyxylochinons mit Ozon verläuft die Spaltung bei der Anwendung von Kaliumpermanganat. 1 gr Dioxyxylochinon in 50 cm^3 2norm. Natronlauge gelöst, wurde solange mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die über dem Mangandioxydniederschlag stehende Flüssigkeit schwach rosa erschien. Man filtriert das Mangandioxyd ab, säuert das Filtrat mit verd. Schwefelsäure an und unterwirft es der Destillation mit Wasserdampf. Das sauer reagierende Destillat wird mit Baryumhydroxyd neutralisiert, das überschüssige Baryumhydroxyd mit Kohlensäure gefällt und die das Baryumsalz enthaltende Lösung zur Kristallisation eingedampft.

Analyse des in Wasser löslichen kristallisierten Baryumsalzes:

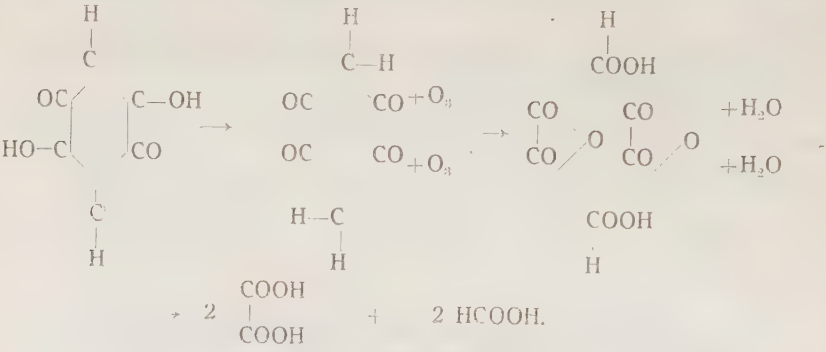
0,4840 gr Substanz verloren bei 140—150° 0,0294 gr H_2O und gaben 0.4126 gr $BaSO_4$

Berechnet für $(CH_3COO)_2Ba + H_2O$:	gefunden:
Ba = 50,24 %	50,17 %
H_2O = 6,58 %	6,07 %

[1]) *A. Willmann,* Dissertation, Seite 55, Basel. 1904.

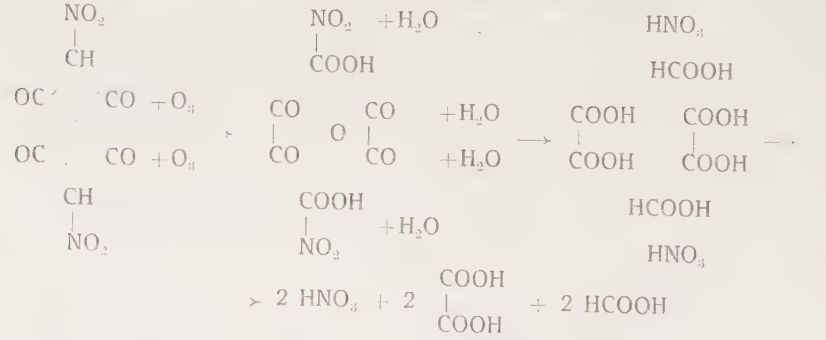
4. p-Dioxychinon.

Das p-Dioxychinon wurde dargestellt nach *R. Nietzki*[1]) und *F. Schmidt*[2]). Es wurde in Acetonlösung mit Ozon behandelt statt in Chloroform, weil es in letzterem unlöslich ist. Nach dem Verdunsten des Acetons wurden im Rückstande nachgewiesen: Oxalsäure und Ameisensäure



5. Nitranilsäure.

Die Nitranilsäure wurde dargestellt von *F. Hosslin* nach den Angaben von *R. Nietzki*[3]) und *Ed. Kesselring*[4]). Sie ist in Chloroform unlöslich; in Acetonlösung mit Ozon behandelt gibt die Nitranilsäure 3 Spaltungsprodukte: Oxalsäure, Salpetersäure und Ameisensäure



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22,** 1653. (1889.)
[2]) *F. Schmidt,* Dissertation, Basel, 1889.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43,** 3459. (1911.)
[4]) *Ed. Kesselring,* Dissertation, Basel, 1910.

6. p-Benzochinon.

1 gr Chinon, in Chloroform gelöst und ca. 2—3 Stunden ozonisiert, gibt einen klebrigen Niederschlag, der an der Reagenzglaswand sehr fest haftet und nach dem Abgiessen des Chloroforms an der Luft rasch zersetzt wird. Der Niederschlag wurde mit Wasser zersetzt und die wässrige Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; so wurde eine flüchtige Säure erhalten, die als Ameisensäure erkannt wurde. Im Destillationsrückstand kann mit Aether noch eine syrupartige saure Substanz extrahiert werden, die aber infolge ihrer geringen Mengen nicht näher untersucht worden ist.

Analyse des Barymformiats aus Benzochinon.

0,4209 gr Substanz gaben 0,4304 gr $BaSO_4$

Berechnet für $(HCOO)_2Ba$:	gefunden:
Ba = 60,42%	60,19%

Benzochinonozonid.

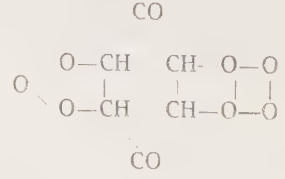
Wegen der grossen Zersetzlichkeit des Benzochinonozonids ist es nicht leicht, das Präparat in reinem Zustand zur Analyse zu bringen. Nachdem bei der Ozonisierung des Benzochinons in Chloroformlösung ein ziemlich starker Niederschlag an der Reagenzglaswand angesetzt ist, giesst man das Chloroform ab und leitet durch das Reagenzglas einen trockenen Luftstrom ca. 2—3 Stunden lang hindurch, wobei der Zylinder selbst in Eis gekühlt wird. Man stellt alles zur Elementaranalyse bereit und wägt so rasch wie möglich das Ozonid im Schiffchen ab. Das Schiffchen seinerseits kommt in ein Wägegläschen zum Schutz des Ozonids vor der Luftfeuchtigkeit. Das Ozonid ist nicht explosiv, so dass bei der Verbrennung keine Gefahr vorhanden ist.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

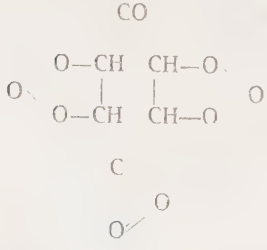
I. 0,1720 gr Substanz lieferte 0,2068 gr CO_2 und 0,0498 gr H_2O
II. 0,1713 gr „ „ 0,2065 gr „ „ 0,0400 gr „

Berechnet für $C_6H_4O_5$:		$C_6H_4O_4$
C =	35,29%	32,72%
H =	1,97%	1,83%
Gefunden:	I.	II.
C =	32,79%	32,88%
H	3,23%	2,61%

Normalerweise sollte das Benzochinon nur 2 Moleküle Ozon addieren, also ein Ozonid liefern von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_4O_8$. Die gefundenen Zahlen verlangen aber ein Atom Sauerstoff mehr, was der Formel $C_6H_4O_9$ entsprechen würde. Diese Tatsache steht nicht im Widerspruch mit den Beobachtungen von *C. Harries* und seiner Theorie über die Einwirkung des Ozons auf organische Körper. Er fand z. B., dass Amylen, Cyklohexen, Pinen und andere Körper nebeneinander normale Ozonide und Perozonide, d. h. Verbindungen mit mehr Sauerstoff, als für die Anlagerung von O_3 berechnet ist, geben können. Die Anwendung konzentrierteren Ozons erleichtert die Bildung der sauerstoffreicheren Körper. Die Körper mit ungesättigter Kohlenstoffbindung und Carbonyl lagern zuerst O_3 an die Doppelbindung an, bei längerer Einwirkung des Ozons nehmen sie aber noch mehr Sauerstoff auf, der sich vermutlich an die Carbonylgruppe heftet. So bildet z. B. Ölsäure zuerst ein normales Ozonid $C_{18}H_{34}O_5$ und bei weiterer Einwirkung des Ozons ein Perozonid $C_{18}H_{34}O_6$. Auch die ungesättigten Ketone verhalten sich ähnlich. Im Ozon kann, wie *Harries*[1]) und *Ladenburg jun.* wahrscheinlich gemacht haben, ausser O_3 noch ein anderes Produkt, das Oxozon enthalten sein, welches die Formel O_4 besitzt und sich ebenso, wie Ozon an die Doppelbindung anlagert. Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Erscheinung der Anlagerung von einem Sauerstoffatom mehr, als der Formel $C_6H_4O_8$ des normalen Benzochinonozonids entspricht, nicht vereinzelt dasteht; allerdings muss unentschieden bleiben, wie das eine Atom Sauerstoff gebunden ist, ob ein echtes Perozonid



oder ein Ozonidperoxyd



vorliegt.

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie **17**, 629. (1911.)

7. p-Dioxythymochinon.

Das für die Darstellung von Dioxythymochinon nötige Thymochinon wurde zuerst nach der Vorschrift von *Liebermann*[1]) und *Ilinski* dargestellt. Ein bequemeres Verfahren, speziell für die Herstellung von Nitrosothymol, geben *Ed. Kremer*[2]) und *Nellie Wackeman* an. Ich habe die beiden Darstellungsarten kombiniert und folgendermassen verfahren.

50 gr Thymol wurden in 250 cm^3 96% Alkohol gelöst, 250 cm^3 konz. Salzsäure zugesetzt und dann in der Kältemischung bei 0° langsam mit 50 gr in 100 cm^3 Wasser aufgelöstem Natriumnitrit versetzt, wobei ein blaugrüner, dicker Niederschlag entsteht, der, mit kaltem Wasser verrieben, gelb wird. Man versetzt mit mehr Wasser und saugt das gelbe Nitrosothymol ab. Zum Zweck der Reduktion des Nitrosothymols zu Aminothymol wird es in 3 Lit. verd. Ammoniak (1 Lit. 25% Ammoniak auf 2 Lit. Wasser) gelöst, von dem ungelösten Harz abfiltriert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fällt fast farbloses Aminothymol aus, das in verd. Schwefelsäure (80 gr 96% Schwefelsäure auf 800 cm^3 Wasser) gelöst und mit ca. 10% Kaliumbichromatlösung (50 gr Kaliumbichromat in 500 cm^3 Wasser) zu Thymochinon oxydiert wird. Nach einer halben Stunde filtriert man das ausgeschiedene Thymochinon ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet auf dem Tonteller. Behufs vollkommener Reinigung löst man es im zehnfachen Gewicht Eisessig, setzt unter Kühlung einige Gramm Chromsäure zu und fällt das nun rein gelbe Chinon mit Wasser aus.

Das Dioxythymochinon wurde nach *Zincke*[3]) und *H. Glaser*[4]) dargestellt. 10 gr reines Thymochinon wird in möglichst wenig Alkohol gelöst, hierauf setzt man tropfenweise unter Kühlung 12,2 gr einer 33% Lösung von Methylamin zu. Man lässt 12 Stunden stehen, filtriert den gebildeten Niederschlag von Bismethylamidothymochinon ab und kristallisiert ihn aus Alkohol um. Das umkristallisierte Biderivat wird in der zehnfachen Menge 40—50 proz. alkoholischer Schwefelsäure gelöst. Nach 6—10 stündigem

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18,** 3193. (1885.)
[2]) Chem. Centralbl. 1910. I. 24. Pharmaceut. Review. **26,** 314.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14.** 92. (1881.)
[4]) *H. Glaser,* Dissertation, Seite 34, Basel 1908.

Kochen scheiden sich braunrote Nadeln von Dioxythymochinon ab. Ich habe das rote Dioxythymochinon zuerst aus Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und dann aus Alkohol kristallisiert, man erhält so rote feine Nadeln von reinem Dioxythymochinon.

Die Trennung der von der Oxydation des Dioxythymochinons mit Ozon erwarteten Essigsäure und Isobuttersäure machte einige Schwierigkeiten. Es gibt nämlich keine brauchbare Methode für die Trennung kleiner Mengen der genannten Säuren. Die Silbersalze, ebenso die Salze anderer Metalle verhalten sich sehr ähnlich. Ein Salz, nämlich isobuttersaures Zink[1]), ist in heissem Wasser schwer löslich, aber die auf Grund dieser Eigenschaft durchgeführte Trennung war keine vollkommene. Hier möchte ich, zur bessern Übersicht, eine Tabelle der Eigenschaften der Salze und Ester der beiden Säuren folgen lassen.

Salze der	**Essigsäure**	und **Isobuttersäure**
Silber	100 T. W. lösen bei 20° 1,0371 T.	100 T. W. lösen bei 20° 0,9986 T.
Calcium	Leicht löslich in Wasser	100 T. W. lös. bei 18° 36 Teile
Zink	Sehr l. löslich in Wasser	In heissem W. schwer löslich
Baryum	100 gr abs. Alkohol lös. 0,0385 gr H_2O freies Salz (nicht sicher!)	Leicht löslich in Wasser
Strontium	100 T. W. lösen ca. 37 T. H_2O freies Salz	100 T. W. lösen bei 17° 44,1 T. H_2O haltiges Salz

Ester	**Siedepunkte**		**Differenz**
Methyl	57,5°	92,3°	34,8°
Äthyl	77°	110,1°	33,1°
Propyl	100,8°	133,9°	33,1°
Isopropyl	90—93°	118—121°	33,1°
Isobutyl	116,3°	146,6°	33,3°
Isoamyl	142°	168,8°	26,8°
Allyl	98—100°	133,5—134°	ca. 30°

[1]) *R. Meyer.* Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1790. (1878.)

Die essigsauren und isobuttersauren Salze der seltenen Erden, wie z. B. Ytterbium, Yttrium, Zirkonium, zeigen verschiedenes Löslichkeitsvermögen in organischen Lösungsmitteln, da aber für die Herstellung der normalen Salze grössere Quantitäten der Säuren nötig sind, so konnte man von dieser Eigenschaft der genannten Salze keinen Gebrauch machen.

Es gelang schliesslich, die Isobuttersäure dadurch nachzuweisen, dass mittels der fraktionierten Destillation die Isoamylester des Säuregemisches geschieden wurden. Im ganzen wurden 20 gr Dioxythymochinon mit Ozon in Chloroformlösung oxydiert, die flüchtigen Säuren in die Silbersalze umgewandelt, und aus den letzteren durch 4 stündiges Erhitzen mit Isoamylchlorid in Einschmelzröhren auf 200° die Ester dargestellt. Auf 4 gr der Silbersalze habe ich 12 gr Isoamylchlorid angewendet. Die durch mehrmaliges Fraktionieren getrennten Ester wurden mit alkoholischem Kali verseift, die Säuren isoliert, und daraus die Barymsalze dargestellt.

In der Literatur angegebene Siedepunkte des Isoamylacetates: 1) *Balbiano*[1]) 138,6° bei 744 mm. 2) *R. Schiff*[2]) 138,5 139° bei 758,6 mm und 142° bei 756,5 mm. 3) des Isoamylisobutyrates 168,8° bei 760 mm von *E. Elsässer*[3]).

Zusammenstellung der Resultate.

I. Fraktion 120—130° Ba = 45,31%
II. Fraktion 130—150° Ba = 45,38%
III. Fraktion 160—172° Ba = 44,34%

Analysen:

I. 0,0482 gr Substanz bei 150° getrocknet gaben 0,0371 gr. Ba SO_4 Ba = 45,31%
II. 0,2954 gr Substanz bei 150° getrocknet gaben 0,2328 gr. Ba SO_4 Ba = 46,38%
III. 0,2335 gr Substanz verloren bei 150° 0,0053 gr H_2O und gaben 0,1719 gr Ba SO_4.
H_2O = 2,26%, Ba = 44,34%.

[1]) *Beilstein* I, 409.
[2]) Annalen d. Chemie **220,** 109. (1883.); ebend. **234,** 344. (1886.)
[3]) Annalen d. Chemie **218,** 336. (1883.)

Berechnet für:

1. $[(CH_3)_2 \cdot CH\,COO]_2\,Ba$ Ba = 44,11 %.
2. $[(CH_3)_2 \cdot CH\,COO]_2\,Ba + {}^1/_2 H_2O$ H_2O = 2,81 %.
3. $(CH_3 \cdot COO)_2\,Ba$, Ba = 53,80 %.

Bei diesen Versuchen ist also die erwartete Essigsäure nicht nachgewiesen worden.

Der Vollständigkeit wegen seien noch die Zahlen angegeben, die ich bei den Trennungsversuchen des Säuregemisches, auf Grund der Schwerlöslichkeit des isobuttersauren Zinks in heissem Wasser, erhalten habe. Nach der durchgeführten Trennung wurden die Säuren isoliert und aus letzteren mittels der fraktionierten Fällung die Silbersalze dargestellt, getrocknet und analysiert, resp. der Silbergehalt bestimmt.

Analyse:

Silberacetat.

I. Fällung. 0,1358 gr Substanz gaben 0,0804 gr Ag.
Ag = 59,20 %

II. Fällung. 0,3682 gr Substanz gaben 0,2243 gr Ag.
Ag = 60,92 %

Silberisobutyrat.

I. Fällung. 0,1653 gr Substanz gaben 0,0933 gr Ag.
Ag = 56,44 %

II. Fällung. 0,1943 gr Substanz gaben 0,1123 gr Ag.
Ag = 57,80 %

Berechnet für:

$CH_3\,COO\,Ag$ —— Ag = 64,64 %
$(CH_3)_2CH \cdot COO\,Ag$ —— Ag = 55,35 %

8. Pipitzahoïnsäure.

Am billigsten kann man Pipitzahoïnsäure beschaffen, wenn man die „Radix pereziae“ direkt aus Mexiko kommen lässt. Die Wurzeln werden zuerst fein gemahlen und dann mit Alkohol extrahiert. 10 Kg der Wurzel sind in der Fabrik der Firma „Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy“ extrahiert worden, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen

möchte. Besonders Herrn Dr. *E. Hagenbach* bin ich für sein freundliches Entgegenkommen und seine liebenswürdige Hilfe bei diesen Arbeiten zu herzlichstem Dank verpflichtet. Die alkoholische Lösung der Pipitzahoïnsäure verträgt längeres Erhitzen und höhere Temperaturen nicht gut; es entstehen harzige Zersetzungsprodukte, die die Reinigung der Pipitzahoïnsäure sehr erschweren. Nach der Feststellung dieser Tatsache habe ich ausschliesslich mit kaltem Alkohol extrahiert und für diesen Zweck folgenden sehr einfachen Extraktionsapparat oder Percolator zusammengestellt.

Eine grosse umgekehrte tubulirte Glasglocke wird mit einem Kork, durch den ein Glashahnrohr geht, verschlossen. Auf den Boden der umgekehrten Glocke kommt ein Kupferdrahtnetz, darauf eine dünne Watteschicht, und über die letztere wieder ein Kupferdrahtnetz; die Kupferdrahtnetze und die Watte dienen als Filter. Die fein gemahlenen Wurzeln werden in die Glocke hineingebracht, mit Alkohol übergossen und, um die Verdunstung des letzteren zu verhindern, mit einem Exsikkator-Deckel oder einer grossen Kristallisationsschale zugedeckt. Unten mit dem Hahnrohr wird eine Saugflasche verbunden, in der der alkoholische Extrakt der Pipitzahoïnsäure aufgefangen wird. Nachdem die Wurzel vollständig mit Alkohol durchtränkt ist, lässt man einige Stunden stehen und saugt dann die alkoholische Lösung ab. Durch mehrmaliges Nachgiessen von frischem Alkohol lässt sich die Wurzel vollständig erschöpfen. In einer Portion wurden jedesmal $2^1/_2$ – 3 Kg extrahiert, wozu 6—7 l Alkohol nötig sind. Die alkoholische Lösung wird, um jede Erwärmung beim Eindampfen zu vermeiden, mit destilliertem Wasser versetzt, wobei die Pipitzahoïnsäure kristallinisch ausfällt. Man koliert, wäscht mit Wasser und saugt zuletzt auf einer Nutsche ab, oder man lässt auf dem Koliertuch trocknen. Das Filtrat ist eine milchig trübe Flüssigkeit, welche nicht näher untersucht wurde. Nach meinen approximativen Ausbeutebestimmungen enthält die „Radix pereziae" ca. 5% Pipitzahoïnsäure. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ganz reine Pipitzahoïnsäure vom Schmelzpunkt 104°. Wenn man grössere Mengen der Pipitzahoïnsäure in Händen hat, kann man sie sehr gut aus 96% Alkohol kristallisieren und so reiner erhalten als aus verdünntem Alkohol, den *Anschütz* em-

pfiehlt und der selbstverständlich bei kleinen Mengen, infolge der grossen Löslichkeit der Pipitzahoïnsäure in reinem Alkohol, bessere Ausbeute liefert. Die Pipitzahoïnsäure wird in ammoniakalischer Lösung durch Ammoniumpersulfat oxydiert. Weiter kann sie nitriert und auch vielleicht oxydiert werden, wie einige flüchtige Versuche bei der Behandlung von Pipitzahoïnsäure mit konz. Salpetersäure in eisessigsaurer Lösung vermuten lassen.

9. Anilidopipitzahoïnsäure.

Die Anilidopipitzahoïnsäure wurde zuerst nach den Angaben von *R. Anschütz*[1]) dargestellt durch Auflösen der Pipitzahoïnsäure in Eisessig und Zusatz von überschüssigem Anilin. Ich habe später diese Methode zu Gunsten der von *F. Mylius*[2]) beschriebenen verlassen. Beim Arbeiten nach folgender Vorschrift sind gute Resultate erzielt worden: Eine Lösung von 20 gr Pipitzahoïnsäure in 400 cm^3 Alkohol und 8 cm^3 Anilin wurde auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt. Man lässt über Nacht stehen und saugt am anderen Tage die ausgefallene Anilidopipitzahoïnsäure ab, die nochmals aus Alkohol umkristallisiert werden muss. Das erste alkoholische Filtrat enthält das der Pipitzahoïnsäure entsprechende Hydrochinon; es wird in flachen Schalen vor Staub geschützt der Ruhe überlassen, wobei nach einigen Tagen, teils infolge der Oxydation am Luftsauerstoff, teils infolge Verdunsten des Alkohols noch ansehnliche Mengen der Anilidopipitzahoïnsäure ausfallen. Nach dem vollständigem Verdunsten des Alkohols bleibt in der Schale ein braunschwarzes Harz zurück, mit dem nichts weiter anzufangen ist. Die Anilidopipitzahoïnsäure kristallisiert aus Alkohol in dunkelblauen Nadeln vom Schmelzpunkt 133—137°. Anilidopipitzahoïnsäure, mit konz. Salpetersäure erwärmt, gibt beim Verdünnen mit Wasser einen gelben Körper, der durch Kochen mit Essigsäure-Schwefelsäuremischung (Konzentration, wie bei der Verseifung der Anilidopipitzahoïnsäure) nicht verändert wird. Es scheint also nicht eine einfache Nitrierung der NHC$_6$H$_5$ Gruppe eingetreten zu sein, weil in diesem

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 714. (1885.)
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 941. (1885.)

Falle durch Essigsäure-Schwefelsäuremischung die Oxypipitzahoïnsäure hätte entstehen sollen. Weiter wurde das gelbe Produkt nicht untersucht.

10. Oxypipitzahoïnsäure.

Die Oxypipitzahoïnsäure wurde zuerst nach *Anschütz*[1]) durch Kochen der alkoholischen Anilidopipitzahoïnsäurelösung mit Schwefelsäure dargestellt. Die so dargestellte Oxypipitzahoïnsäure zeigt aber unkonstante Schmelzpunkte zwischen 124° und 135°, je nach der Dauer des Kochens auf dem Wasserbade und je nach der Konzentration der Schwefelsäure. Ich habe schliesslich die *Mylius*'sche[2]) Darstellungsmethode besser gefunden und folgendermassen gearbeitet:

Eine Lösung von 20 gr Anilidopipitzahoïnsäure in 400 cm^3 Eisessig und 200 gr verd. Schwefelsäure (6 cm^3 96%ige Schwefelsäure auf 100 cm^3 Wasser) wird ca. 1½—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Anilidopipitzahoïnsäure vollständig in Lösung gegangen und beim Verdünnen mit Wasser keine dunkelgefärbte Masse mehr vorhanden ist. Nach dem Filtrieren versetzt man die rote Lösung mit ca. 400—500 cm^3 heissem Wasser, wodurch die Oxypipitzahoïnsäure kristallinisch ausfällt. Nach 12 Stunden saugt man ab und trocknet das Produkt im Vacuum-Exsikkator über Natriumhydoxyd. Die letzten Spuren der anheftenden Essigsäure werden durch Trocknen im Wassertrockenschrank entfernt. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man dann ganz reine Oxypipitzahoïnsäure vom Schmelzpunkt 138°—139°. Langsam aus Benzol kristallisiert, bildet sie lange, gelbrote Nadeln. Das Essigsäure- und Schwefelsäure-Filtrat gibt beim Zusatz von viel Wasser noch kleine Mengen der Oxypipitzahoïnsäure, die aber weniger rein ist. Die Oxypipitzahoïnsäure wird in ammoniakalischer Lösung durch Ammoniumpersulfat oxydiert.

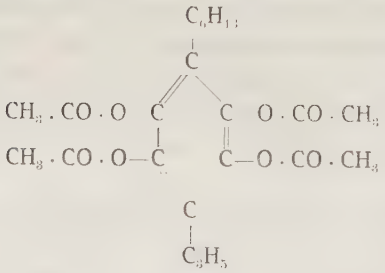
11. Acetylierung der Oxypipitzahoïnsäure.

Durch Erwärmen der Oxypipitzahoïnsäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade und bei höheren Temperaturen,

[1]) Annalen d. Chemie **237**, 119. (1887.)
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 943. (1885.)

oder durch längeres Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat bei Zimmertemperatur erhält man keine kristallisierbaren Produkte.

12. Hexyl-propenyl-tetraoxybenzol-tetraacetat oder Tetraacetylderivat der Dihydro-oxypipitzahoïnsäure.



= $C_{22}H_{30}O_8$

2 gr Oxypipitzahoïnsäure werden in 60 cm^3 Eisessig gelöst, mit 20 gr Zinkstaub, 60 cm^3 Essigsäureanhydrid und 20 gr wasserfreiem Natriumacetat versetzt und ca. 3 Stunden im Oelbad am Rückflusskühler auf 120—125° erhitzt. Die farblose Lösung wird unter Zurücklassung des ungelösten Zinkstaubes in kaltes Wasser gegossen, worauf nach dem Stehen über Nacht an einem kühlen Orte aus der milchig getrübten Flüssigkeit das farblose Tetraacetyldihydroderivat ausfällt. Nach dem Trocknen über Natriumhydroxyd wird die Tetraacetyl-dihydro-oxypipitzahoïnsäure in wasserfreiem Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren in dieser Art schmilzt das Tetraacetyl-dihydroderivat bei 97—98°. Es ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich; Alkohol, wenigstens der gewöhnliche wasserhaltige, wirkt verseifend ein, wobei Färbung infolge Oxydation der freiwerdenden Dihydro-oxypipitzahoïnsäure auftritt.

Analysen:

	Substanz		CO_2		H_2O	
I.	0,1531 gr	gaben	0,3578 gr	und	0,0982 gr	
II.	0,1858 gr	„	0,4272 gr	„	0,1169 gr	
III.	0,1498 gr	„	0,3485 gr	„	0,0987 gr	

Berechnet für $C_{23}H_{30}O_5$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	Mittel
C = 63,56 %	63,74 %	62,71 %	63,45 %	63,30 %
H = 6,96 %	7,17 %	7,04 %	7,37 %	7,19 %

Zum Vergleich der Schmelzpunkte der Dialkyldioxychinone mit den Tetraacetyl-dialkyl-tetraoxybenzolen lasse ich eine kleine Tabelle folgen.

p-Dialkyldioxychinon	Smp.	Tetraacetyl-derivat. Smp.	Beschrieben von:
Dimethyldioxychinon	245°	242°	Weiss
Diäthyldioxychinon	217-218°	213°	Willmann
Di-isopropyldioxychinon	154°	245°	„
Oxypipitzahoïnsäure	138-139°	97-98°	Leepin

Die Verseifung der Tetraacetyl-dihydro-oxypipitzahoïnsäure.

3 gr des Acetyldihydroderivates werden mit ca. 50 cm³ 2 norm. Sodalösung versetzt und auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis das zu einem Oel zusammenschmelzende Präparat völlig in Lösung gegangen ist. Nach dem Filtrieren wird die violette Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert; es fällt reine Oxypipitzahoïnsäure aus, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Benzol den Schmelzpunkt 138° zeigt.

13. Ozonisierung der Oxypipitzahoïnsäure.

Je 0,5 gr Oxypipitzahoïnsäure werden in 30—40 cm³ Chloroform gelöst und bis zur vollständigen Entfärbung des Reagenzglasinhaltes Ozon eingeleitet. Man versetzt das Chloroform zusammen mit dem ausgefallenen Niederschlag mit ca. 30 cm³ Wasser, trennt die wässrige Lösung von der Chloroformschicht und schüttelt die letztere nochmals mit Wasser aus. Die wässrige Lösung versetzt man mit 0,5—1 cm³ Phenylhydrazin, wobei sie sich gelb färbt und beim Stehen über Nacht einen gelbroten, schmierigen Niederschlag ausfallen lässt. Nach dem Abfiltrieren wird er mit einigen

cm^3 Alkohol behandelt, um ihn von dem überschüssigen Phenylhydrazin zu befreien. Es bleibt ein gelber Körper zurück, den man aus Alkohol umkristallisiert. Der gelbe Stoff wurde als das Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure erkannt und als identisch mit der von *L. Knorr*[1]) aus Rubazonsäure erhaltenen „Diphenylhydrazin-acetylglyoxalsäure" befunden. Um das Osazon von dem gleichzeitig entstandenen und beigemengten oxalsauren Phenylhydrazin zu trennen, wird das aus Alkohol kristallisierte Gemisch mit wasserfreiem Chloroform behandelt, wobei das Osazon in Lösung geht und das farblose oxalsaure Phenylhydrazin ungelöst bleibt. Das Osazon kann aus Alkohol, Chloroform oder Aceton kristallisiert werden; es zeigt verschiedene Schmelzpunkte wie 209°, 212°, beim raschen Erhitzen sogar bis 217°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren steigt der Schmelzpunkt nicht, sondern sinkt, weil das Osazon durch Kochen mit verschiedenen Lösungsmitteln unter Wasserabspaltung in 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methylpyrazolon-(5) übergeht. Bei den Analysen waren darum nur schwer die richtigen Werte zu erhalten, insofern das beigemengte Pyrazolonderivat die Kohlenstoffzahlen hinaufdrückt.

Analysen:

I. 0,1600 gr Substanz gaben 0,3866 gr CO_2 und 0,0955 gr H_2O
II. 0,2106 gr „ „ 0,5064 gr „ „ 0,1162 gr „

I. 0,1424 gr Substanz gaben 24 cm^3 N bei 736,5 mm und 17°
II. 0,2057 gr „ „ 34,4 cm^3 N bei 745,3 mm und 23°

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 64,83 %	65,90 %	65,58 %
H = 5,44 %	6,67 %	6,17 %
N = 18,92 %	19,23 %	18,94 %

Die Ausbeute am Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure ist gering. Aus 10 gr Oxypipitzahoïnsäure bekommt man höchstens 1—1,5 gr Osazon.

[1]) Annalen d. Chemie **238**, 195. (1887.)

Die Eigenschaften und das Verhalten des Osazons der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure.

1. Durch Kochen mit Alkali, Eisessig, 10% Salzsäure findet die Wasserabspaltung statt unter Bildung von 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methylpyrazolon.

2. Das Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure ist löslich in konz. Salzsäure, Schwefelsäure und konz. Ammoniak. In 2-normaler Natronlauge fällt zuerst das Natriumsalz aus, das sich beim Verdünnen mit Wasser löst. Die Natriumhydroxydhaltige Lösung gibt mit Ferricyankalium eine blutrote Färbung. Ein Gemisch des aus Oxypipitzahoïnsäure und des nach *L. Knorr* dargestellten Osazons zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

3. Die Molekulargewichtsbestimmung des Osazons der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure wurde nach der Siedepunktsmethode von *Beckmann* ausgeführt.

$$M = \frac{S}{l \cdot L} \cdot E$$

Berechnet für $C_{16}H_{10}N_4O_2$:
M = 296,168

	In Äthylenbromid	Chloroform	Aceton
E =	6,45	3,6	1,7
S =	0,225	0,1000	0,1823
l =	0,12°	0,08°	0,055°
L =	24,3	22,15	21,15
M =	487	203	266

Das aus den Lösungsmitteln, nach der Molekulargewichtsbestimmung, auskristallisierte Osazon zeigte einen beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 185—200°, so dass man annehmen muss, dass auch in diesen Lösungsmitteln durch Kochen Wasser abgespalten und Benzolazophenylmethylpyrazolon gebildet wurde. Die Gegenwart von Wasser erklärt vollkommen die ungenügende Übereinstimmung der gefundenen Werte unter sich und mit dem berechneten, nur mit Aceton wurde eine brauchbare Zahl erhalten.

Die Beobachtung, dass das Osazon auch beim Kochen mit organischen Lösungsmitteln in das Pyrazolonderivat umgewandelt wird, steht im besten Einklang mit den Angaben von *F. Japp* und

F. Klingemann[1]) und *C. Bülow*[2]). So hat z. B. der letztere aus [Anilin-azo]-acetessigester-β-phenylhydrazon

$$CH_3C:N\cdot NHC_6H_5$$

$$COOC_2H_5\cdot CH\cdot N:N\cdot C_6H_5$$

beim längeren Kochen mit organischen Lösungmitteln, oder beim Erhitzen mit Eisessig, 10 % Salzsäure oder alkoholischem Kali das Benzolazo-phenyl-methylpyrazolon erhalten. Es sei noch erwähnt, dass nach den Angaben von *L. Knorr* die alkalische Lösung der „Diphenylhydrazin-acetylglyoxalsäure" durch Ansäuern mit verd. Essigsäure das Pyrazolonderivat geben muss. Durch Auflösen des aus Oxypipitzahoïnsäure erhaltenen Osazons in Natronlauge und sofortiges Fällen mit verd. Essigsäure konnte die Bildung des Benzolazo-phenyl-methylpyrazolons nicht konstatiert werden. Erst beim Erwärmen der alkalischen Lösung auf dem Wasserbade entsteht mit Leichtigkeit das Pyrazolonderivat.

4-Benzolazo-1-phenyl-3-methylpyrazolon.

Man löst das Osazon in 2-norm. Natronlauge, verdünnt mit wenig Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade 1½ - 2 Stunden lang. Man filtriert die alkalische Lösung, lässt erkalten und säuert mit verd. Schwefelsäure an, wobei ein sehr fein verteilter Niederschlag ausfällt, der ausgeäthert nach dem Verdunsten des Äthers kristallinisch zurückbleibt. Nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man prächtige orangerote Nadeln mit blauem Reflex. Das Benzolazophenylmethylpyrazolon, aus Alkohol kristallisiert, schmilzt bei 155 156°. Der Schmelzpunkt eines Gemisches des Benzolazophenylmethylpyrazolons aus dem Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure und eines in der Sammlung aufbewahrten Präparates von *J. Enzenauer*[3]) zeigte keine Depression.

Analysen:

I. 0,1508 gr Substanz gaben 0,3870 gr CO_2 und 0,0750 gr H_2O
II. 0,2028 gr „ „ 0,5166 gr CO_2 „ 0,0981 gr H_2O
0,1635 gr Substanz gaben 29,7 cm³ N bei 734,7 mm Druck und 20°.

[1]) Annalen d. Chemie **247**, 206. (1888.)
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 208. (1899.)
[3]) *J. Enzenauer*, Dissertation, Basel. 1900.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O$:	Gefunden:	
C = 69,03 %	I. 69,98 %	II. 69,47 %
H = 5,07 %	5,56 %	5,41 %
N = 20,15 %	20,46 %	

14. Ozonisierung der Pipitzahoïnsäure.

0,5 gr Pipitzahoïnsäure wird in Chloroformlösung mit Ozon behandelt. Der Versuch wurde nicht bis zur völligen Entfärbung fortgesetzt. Nach dem Ausschütteln des Chloroforms mit Wasser gibt die wässrige Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin eine gelbe Fällung. Die Lösung, zusammen mit dem gelben Körper, wurde alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade erwärmt um das vermutlich vorhandene, veränderliche Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure sofort in das beständige 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methypyrazolon überzuführen. Es fällt, beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verd. Schwefelsäure, ein sehr fein verteilter gelbroter Körper aus, welcher mit Äther ausgezogen und aus Alkohol oder Eisessig kristallisiert, den Schmelzpunkt 155—156° zeigt und orangerote Nadeln bildet. Der Körper ist also augenscheinlich wieder das Benzolazophenylmethylpyrazolon. Die Ozonspaltung der Oxypipitzahoïnsäure und der Pipitzahoïnsäure geben dasselbe Spaltungsprodukt, das mit Phenylhydrazin das Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure bildet und daraus in 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methylpyrazolon umgelagert werden kann.

15. Ozonisierung der Crotonsäure vom Smp. 71°.

Die Versuche, durch Behandlung von Crotonsäure mit Ozon das Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure bzw. das Benzolazophenylmethylpyrazolon zu isolieren, verliefen alle durchaus negativ. Es wurden Portionen von 0,5 gr Crotonsäure in Chloroform ozonisiert bis zum Ausfallen des Crotonsäureozonids, und dann das Ozonid mit phenylhydrazinhaltigem Wasser versetzt; oder man schüttelte das Chloroform mit Wasser aus und versetzte die wässrige Lösung mit Phenylhydrazin. Bei allen diesen Versuchen wurde keine Osazonbildung beobachtet. Auch bei längerer oder kürzerer Einwirkungsdauer des Ozons auf die Crotonsäure wurden keine kristallisierbaren Produkte erzielt.

16. Ozonisierung der Isoamylessigsäure.

1,2645 gr Isoamylessigsäure (von *Kahlbaum*) wurden in Chloroform gelöst und ca. 5 Stunden lang Ozon eingeleitet. Man versetzt dann das Chloroform mit Sodalösung und destilliert es auf dem Wasserbade ab. Die Sodalösung wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, die unangegriffene Isoamylessigsäure mit Wasserdampf übergetrieben und als Calciumsalz zur Wägung gebracht; es wurden so 0.9148 gr isoamylessigsaures Calcium erhalten.

Angewandt:	Zurückgewonnen:
1,2645 gr.	0,9148 gr Calciumsalz, oder
	0,7929 gr Säure, ca. 63 %

Ein Parallel-Versuch mit reiner unveränderter Isoamylessigsäure zur Bestimmung der Verluste bei der Destillation mit Wasserdampf ergab einen Fehlbetrag von etwa 7 %. Es sind also durch Ozon ca. 30 % der angewandten Isoamylessigsäure zerstört worden.

Bei einem zweiten Versuch wurde durch zehnstündiges Einleiten von Ozon nur etwa 52 % Isoamylessigsäure zurückgewonnen. Durch Verjagen des Chloroforms und der Isoamylessigsäure auf dem Wasserbade, bleibt in der Schale ein saurer Syrup zurück, der die Eisenchloridreaktion der Bernsteinsäure zeigt. Bei einem 15—20 stündigen Einleiten von Ozon scheiden sich aus dem Chloroform kleine Kriställchen ab, die, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser, bei 184° schmelzen und bei ca. 130° zu sublimieren anfangen und so keinen Zweifel mehr lassen, dass die Isoamylessigsäure durch Ozon zerstört wird und dass als eines ihrer Oxydationsprodukte Bernsteinsäure entsteht. Bei der Anwendung dieser Erkenntnis auf den Verlauf der Oxydation der Oxypipitzahoïnsäure muss berücksichtigt werden, dass dort mit nur je 0,5 gr Substanz gearbeitet wurde, so dass Ozon sicherlich in einem gewaltigen Überschuss vorhanden war und die primären Spaltprodukte weiter verändern konnte.

17. Perezinon.

Das Perezinon wurde zuerst von *Mylius*[1]) dargestellt; ich habe es auf die folgende Art gewonnen: Eine Lösung von 10 gr

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 944. (1885.)

Oxypipitzahoïnsäure in 100 cm³ konz. Schwefelsäure erwärmt man in einem Erlenmeyerkolben ca. 15 Minuten lang auf dem Wasserbad. Die anfangs blutrote Farbe der Lösung verblasst allmählich und macht einer schmutzig grünen Platz. Wenn beim Verdünnen der Lösung mit Wasser ein hellgelber Niederschlag entsteht, so ist die Reaktion beendet. Der Kolbeninhalt wird in kaltes Wasser gegossen, und nach einigem Stehen das Perezinon abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol bekommt man reines Perezinon vom Schmelzpunkt 144°.

Das Perezinon ist löslich nicht nur in Alkalien, sondern auch in konz. Salzsäure, aus der es bei Wasserzusatz unverändert ausfällt; offenbar handelt es sich hierbei um ein Oxoniumsalz. Eine alkoholische mit Hydroxylaminchlorhydrat versetzte Lösung des Perezinons wird beim Neutralisieren mit Soda blutrot gefärbt und bei Wasserzusatz milchigtrüb, nachher gelblich; aber durch Ansäuern fällt wieder ein gelber Körper, unverändertes Perezinon, aus. Die Indifferenz gegen Hydroxylamin teilt das Perezinon mit allen persubstituierten Chinonen und Oxychinonen.

18. Bromperezinon.

Zu einer Lösung von 2 gr Perezinon in 10 cm³ Chloroform setzt man eine solche von 5,4 gr (Theorie 5,2 gr, auf 1 Mol Perezinon 8 Atome Br.) Brom in 10 cm³ Chloroform. Die Chloroformlösung erwärmt sich unter Bromwasserstoffentwicklung. Man stellt das Erlenmeyerkölbchen ins Vacuum über Natronlauge und lässt das Chloroform verdunsten, von Zeit zu Zeit evacuirt man, um den Vorgang zu beschleunigen. Die rote trockene zurückgebliebene Masse wird mit 100 cm³ verd. Natronlauge (20 cm 2norm. Natronlauge in 80 cm³ Wasser) behandelt, um eventuell unverändertes Perezinon in Lösung zu bringen. Der ungelöste Teil wird sofort abgesaugt, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und dann aus Alkohol umkristallisiert. Das Bromperezinon bildet orangerote feine Nadeln, die bei 195° zu schmelzen beginnen und bei 203° durchschmelzen.

Analysen:

I. 0,2442 gr Substanz gaben nach *Pringsheim*[1]) 0,1403 gr Silberbromid.
II. 0,2047 gr „ „ „ „ 0,1174 gr „ „

I. 0,1511 gr Substanz gaben 0,3083 gr CO_2 und 0,0588 gr H_2O
II. 0,1622 gr „ „ 0,3311 gr „ „ 0,0587 gr „

Berechnet für:	1) $C_{15}H_{17}O_3Br$.	2) $C_{15}H_{15}O_3Br$.	3) $C_{15}H_{13}O_3Br$.
C =	55,37 %	55,71 %	56,06 %
H =	5,27 %	4,68 %	4,08
Br =	24,59 %	24,75 %	24,90 %

Gefunden:	I.	II.
C =	56,64 %	56,67 %
H =	4,35 %	4,05 %
Br =	24,45 %	24,41 %

Wenn man auf ein Mol Perezinon nur 2 Atome Brom anwendet, so bekommt man einen Körper vom Schmelzpunkt ca. 160°, der wahrscheinlich ein Gemisch von Bromperezinon und Perezinon ist. Mit 4 Atomen Brom auf 1 Mol Perezinon erhält man einen Körper vom Schmelzpunkt 195—200°, wenn durch die Behandlung mit Natronlauge das unveränderte Perezinon entfernt ist. Die besten Resultate habe ich bei der Anwendung von 8 Atomen Brom auf 1 Mol Perezinon erzielt.

Die Brombestimmung wurde nach *Pringsheim* durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd ausgeführt. Die abgewogene Substanz wird mit Natriumsuperoxyd in einem Nickeltiegel mittelst eines glühenden Eisenstabes zur Reaktion gebracht und der Tiegelinhalt mit Wasser zersetzt. Die alkalische Lösung wird zum Zweck der Reduktion der eventuell entstandenen Sauerstoffsäure des Broms mit 5—10 cm^3 einer gesättigten Lösung von schwefeliger Säure versetzt, mit verd. Schwefelsäure ausgesäuert, filtriert, zuletzt 5 cm^3 konz. Salpetersäure, mit Wasser verdünnt, zugesetzt, und heiss mit Silbernitratlösung gefällt.

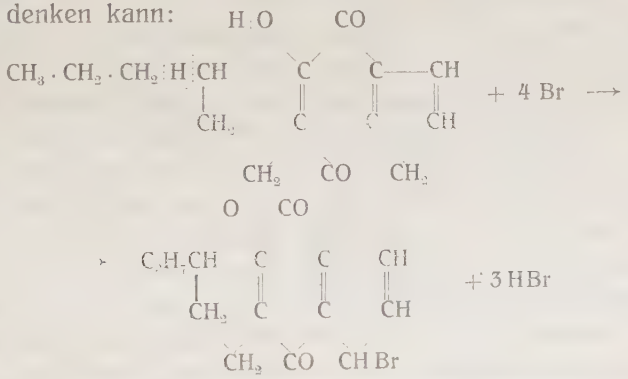
Das Verhalten des Bromperezinons.

In konz. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ist Bromperezinon löslich, in Natronlauge vollständig unlöslich. In

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 4267. (1909.)

Eisessig gelöst, entfärbt es Kaliumpermanganatlösung. Die orangerote, warme alkoholische Lösung wird durch Stannochlorid in konz. Salzsäure sofort entfärbt, bei Wasserzusatz milchig trüb und schliesslich resultierte durch Rückoxydation am Luftsauerstoff ein brauner Körper, der, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, als Bromperezinon identifiziert wurde.

Das Bromperezinon hat vollständig die Löslichkeit in Alkalien eingebüsst. Die OH-Gruppe, den Phenol-Charakter des Perezinons, hat es verloren, während es den Chinon-Charakter beibehalten hat. In sauren Lösungen wird es zu Hydrochinon reduziert, das am Luftsauerstoff, am besten in neutraler Lösung, zu Chinon oxydiert wird, während in alkalischen Lösungen weitere Komplikationen eintreten. Wie die Analysen zeigen, ist das Bromperezinon eine viel wasserstoffärmere Substanz als das Perezinon. Die auf 1 Mol. Perezinon bei der Bromierung verbrauchten 8 Atome Brom sprechen dafür, dass mit der Bromierung gleichzeitig eine Oxydation vor sich geht, aller Wahrscheinlichkeit nach unter Ringbildung aus der OH-Gruppe mit der gesättigten Seitenkette, so dass man sich die Bildung des Bromperezinons nach folgendem Schema verlaufend denken kann:



Wie die übrigen 4 Bromatome verbraucht werden, ist nicht ganz klar und ebensowenig, welche festbegründete Konstitution dem Bromperezinon zuzuschreiben ist; diese muss man bis zur Aufklärung der gesättigten Seitenkette der Pipitzahoïnsäure dahingestellt sein lassen. Eine weitere Unsicherheit betrifft noch die empirische Formel des Bromperezinons, insofern der Wasserstoffgehalt noch nicht sicher festgestellt ist.

19. Kochen der Oxypipitzahoïnsäure mit Natronlauge.

Durch Kochen der Oxypipitzahoïnsäure mit Natronlauge im Kupferkolben am Rückflusskühler beabsichtigte ich, auf dem Wege der sogenannten „Bernsteinsäurespaltung der Dialkyldioxychinone" zu Dialkylbernsteinsäuren zu gelangen, die zur Aufklärung der Konstitution der Pipitzahoïnsäure hätten verwendet werden können. Zahlreiche (etwa 10) in dieser Richtung ausgeführte Versuche haben immer eine mit Wasserdampf flüchtige Säure und eine nichtflüchtige Säure ergeben, die aber bis jetzt noch nicht kristallisiert erhalten werden konnten, ebensowenig wie ihre Salze. Variationen in der Konzentration der Natronlauge und in der Dauer des Erhitzens wurden ausprobiert, um so die besten Bedingungen zu finden; allein keiner dieser Versuche ergab chemisch wohldefinierte, einheitliche, reine Produkte.

20. Reduktion der Oxipipitzahoïnsäure mit vierprozentigem Natriumamalgam.

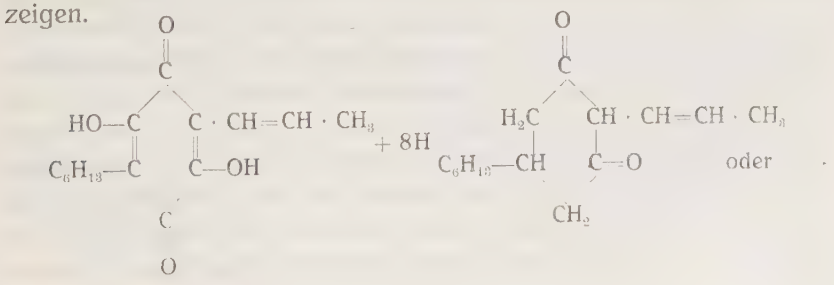
Die Lösung von 10 gr Oxypipitzahoïnsäure in ca. 40 cm^3 2 norm. Natronlauge, mit 200 cm^3 Wasser verdünnt, kommt in einen dickwandigen Reduktionskolben[1]) von 1 Lit. Inhalt. Nach Zusatz von ca. 200—300 gr Natriumamalgam zu der violetten alkalischen Lösung wird der Kolben mit einem Kork, durch den ein Glasrohr mit ausgezogener Kapillare geht, verschlossen. Der Reduktionskolben kommt ganz ins Wasserbad hinein, von oben wird er noch mit einem Tuch bedeckt, so dass die Temperatur möglichst nahe an 100° bleibt. Die Temperatur bei der Reduktion spielt eine sehr wichtige Rolle. So wird z. B. das Resorcin[2]) in wässriger Lösung nur dann hydriert, wenn die Temperatur derselben 90° überschreitet. Oxyhydrochinon[3]), in der Siedehitze reduziert, gibt Dihydroresorcin, neben einem Oel; dieses Oel entsteht ausschliesslich bei der Reduktion in der Kälte. Dieselbe Erscheinung wurde beobachtet bei der Reduktion der Oxypipitzahoïnsäure, wobei bei einer Temperatur von 70° ölige, nur teilweise feste Reduktionsprodukte entstehen.

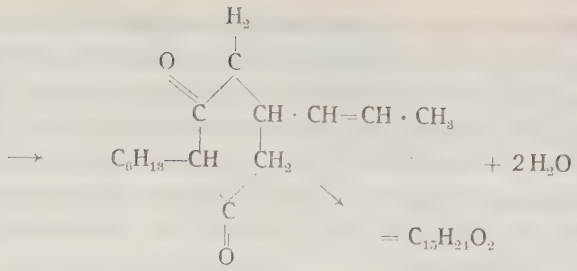
[1]) *Fr. Fichter*, „Ueber eine allgemeine Synthese der $\gamma\delta$ ungesättigten Säuren". Hab.-Schrift, Basel. 1896.

[2]) *G. Merling*, Annalen d. Chemie **278**, 28. (1894.)

[3]) *J. Thiele* und *K. Jaeger*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2841. (1901.)

Nach und nach verschwindet die violette Farbe der Reduktionsflüssigkeit; wenn sie farblos oder höchstens schwach braun erscheint und beim Ansäuren einen farblosen weissen Niederschlag gibt, kann die Reaktion als beendet betrachtet werden. Man muss für das stete Vorhandensein von überschüssigem Natriumamalgam im Kolben Sorge tragen. Um das Springen des letzteren zu verhüten, entfernt man von Zeit zu Zeit das Quecksilber und setzt frisches Natriumamalgam zu. Zur Reduktion von 10 gr Oxypipitzahoïnsäure braucht man 600—700 gr Natriumamalgam und eine 12—20 stündige Erhitzungsdauer. Setzt man den Kolben aufs Wasserbad, so verläuft die Reduktion sehr langsam und mit schlechten Ausbeuten. Grössere Portionen kann man dann wochenlang erhitzen ohne eine vollständige Entfärbung der Lösung zu erreichen. Eine rasche Reduktion und bessere Ausbeuten erzielt man nur, wenn der Reduktionsprozess in der Nähe von 100° vor sich geht. Nach Beendigung der Reduktion trennt man Quecksilber und Natriumamalgam von der Flüssigkeit und filtriert die letztere von den festen Verunreinigungen ab. Die filtrierte klare Lösung wird mit verd. Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure auf 1 Vol. Wasser) angesäuert, wobei man für gute Kühlung der Lösung durch Einwerfen von Eisstücken sorgt. Nach 2—3 stündigem Stehen, wenn sich der ausgefallene Niederschlag abgesetzt hat und die zuerst milchig getrübte Flüssigkeit klar geworden ist, saugt man ab. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus verd. Essigsäure (man löst die Substanz in Eisessig, verdünnt bis zur schwachen Trübung mit Wasser, bringt durch Erwärmen wieder in Lösung und lässt dann stehen) oder, wenn man mehr Substanz hat, aus Eisessig, erhält man farblose Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum über Natriumhydroxyd den Schmelzpunkt 140—144° zeigen.





Analysen:

I. 0,2175 gr Substanz gaben 0,6110 gr CO_2 und 0,2025 gr H_2O
II. 0,1657 gr „ „ 0,4600 gr „ „ 0,1545 gr „
III. 0,1728 gr „ „ 0,4880 gr „ „ 0,1604 gr „
IV. 0,2213 gr „ „ 0,6218 gr „ „ 0,2123 gr „

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_2$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 76,21 %	76,62 %	75,73 %	77,02 %	76,63 %
H = 10,24 %	10,42 %	10,43 %	10,39 %	10,71 %

Mittel C = 76,50 % H = 10,48 %

Die Eigenschaften und das Verhalten des Hexyl-propenyl-dihydroresorcins.

Das Hexyl-propenyl-dihydroresorcin ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Essigester und Benzol, in Wasser und Petroläther sehr schwer. In Benzol oder Chloroform gelöst und dann mit Petroläther gefällt, verwandelt es sich nach einigem Stehen in Oel. Dieselbe Erscheinung tritt auf beim Kristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff. Die essigsaure Lösung der Substanz gibt mit Phenylhydrazin zuerst eine grüne Färbung, die beim Erwärmen in braungrün übergeht. Eine alkoholische Lösung gibt mit Phenylhydrazin Blaufärbung; dieselbe Farbenreaktion zeigt auch eine essigsaure Lösung der Substanz beim Zusatz von verd. Salzsäure oder Schwefelsäure. In Alkali ist das Hexyl-propenyl-dihydroresorcin löslich. Durch Auflösen des Rohprodukts in Barythydroxydlösung und nachheriges Fällen mit Kohlendioxyd kann es gereinigt werden. Die Fällbarkeit mit Kohlendioxyd hat gezeigt, dass bei der Reduktion mit Natriumamalgam keine Spaltung

der Oxypipitzahoïnsäure eingetreten ist. Beim Stehen im Vacuum über Natriumhydroxyd oder Schwefelsäure zersetzt sich das Hexyl-propenyl-dihydroresorcin, es verwandelt sich in eine gelbliche, sauer riechende Masse; an der Luft ist es haltbarer. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, kann es nicht zu Oxypipitzahoïnsäure oxydiert werden. Kaliumpermanganatlösung entfärbt es. Mit Hydroxylamin reagiert es unter Bildung von einem Oel, das nach einiger Zeit fest wird, und in dem qualitativ Stickstoff nachgewiesen wurde. Das vermutliche Oxim durch Kristallisieren zu reinigen, misslang. Acetylierungsversuche mit Hexyl-propenyl-dihydroresorcin ergaben ebenfalls ölige, nur zum Teil feste Körper.

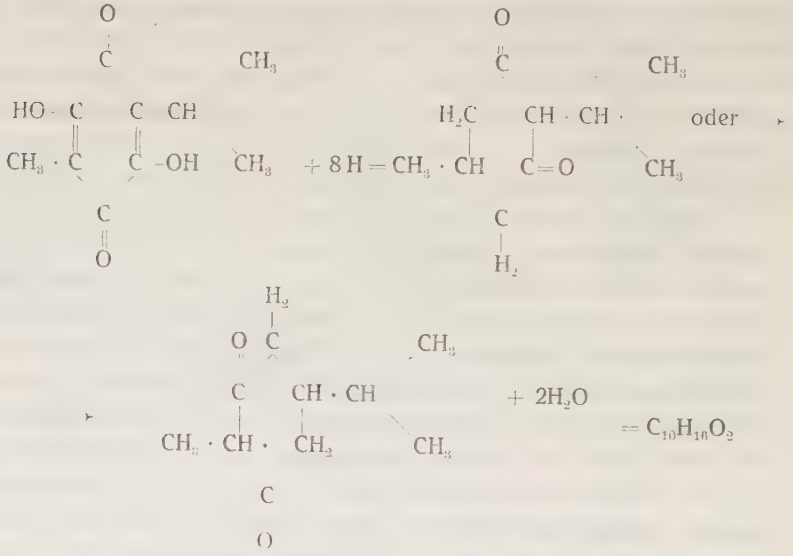
Vergleicht man die Eigenschaften der bekannten von *D. Vorländer*[1]) dargestellten Alkyldihydroresorcine mit denen des Hexyl-propenyl-dihydroresorcins, so wird meine Auffassung des Stoffes vollkommen bestätigt. Fast alle bekannten Alkyldihydroresorcine zeigen unglatte Schmelzpunkte; die Dihydroresorcine mit mehreren Alkylgruppen, wie z. B. Phenyldimethyl-hydroresorcin, zersetzen sich freiwillig beim Stehen zu einem gelben, stechend riechenden Oel, was auch die Reduktionsprodukte der Oxypipitzahoïnsäure und des Dioxythymochinons zeigen. Eine deutliche Eisenchloridreaktion weisen die von mir dargestellten Dialkyldihydroresorcine nicht auf, aber auch das Phenyl-dimethyl-hydroresorcin gibt mit Eisenchlorid nur eine schwache bräunliche Färbung.

21. Reduktion des Dioxythymochinons.

5 gr Dioxythymochinon, gelöst in verd. Natronlauge (50 cm³ 2 norm. Natronlauge und 100 cm³ Wasser) wurde im Reduktionskolben mit Natriumamalgam versetzt und im Wasserbade, ebenso wie bei der Reduktion der Oxypipitzahoïnsäure, erhitzt. Nach vierstündigem Kochen und bei Verwendung von ca. 400 gr Natriumamalgam war die Reaktion beendet. Die schwach bräunliche Lösung, von Quecksilber und Natriumamalgam getrennt und filtriert, wird mit verd. Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure und 1 Vol. Wasser) angesäuert. Es fällt ein farbloser kristallinischer Niederschlag aus, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser von 145° an

[1]) Annalen der Chemie **294**, 302 u. ff. (1897.)

zu erweichen beginnt und vollständig bei ca. 170° schmilzt. Im Vacuumexsikkator über Natriumhydroxyd oder Schwefelsäure zersetzt sich das Methyl-isopropyl-dihydroresorcin rascher als an der Luft, doch ist es haltbarer, sowohl im Exsikkator als an der Luft, als das Hexyl-propenyl-dihydroresorcin aus der Oxypipitzahoïnsäure.



Analysen:

I. 0,2184 gr Substanz gaben 0,5716 gr CO_2 und 0,1912 gr H_2O
II. 0,1598 gr „ „ 0,4150 gr „ „ 0,1373 gr „

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 71,37 %	71,38 %	70,83 %
H = 9,59 %	9,79 %	9,61 %

22. Reduktion der Pipitzahoïnsäure.

5 gr Pipitzahoïnsäure, in 20 cm³ 2normaler Natronlauge gelöst, mit 100 cm³ Wasser verdünnt, wird mit Natriumamalgam im Wasserbade erhitzt. Die violette Farbe der Lösung verschwindet allmählich. Untersucht man aber eine Probe darauf, ob die Reaktion zu Ende ist, so fällt beim Luftsauerstoffzutritt aus der farblosen Lösung ein dunkelbraunes Oel aus, das beim weiteren

Kochen nicht mehr in Lösung geht und nicht weiter verändert wird. Das Alkali wirkt wahrscheinlich beim Luftsauerstoffzutritt oxydierend ein.

23. Reduktion des Dioxychinons.

Die alkalische Lösung des Dioxychinons von *R. Nietzki*[1]), mit Natriumamalgam gekocht, wird gar nicht entfärbt. Nach etwa 10stündigem Kochen wird die braune Lösung angesäuert; es fällt weder unverändertes Dioxychinon, noch irgend ein Reduktionsprodukt aus. Durch Ausäthern der sauren Lösung sollte das Dihydroresorcin von *G. Merling* erhalten werden. Der in geringer Menge beim Ausäthern erhaltene Syrup zeigte aber mit Eisenchlorid keine Reaktion auf Dihydroresorcin. Das Dioxychinon wird durch das Natriumamalgam beim Kochen einfach zerstört, es ist bekanntlich gegen Alkalien sehr empfindlich.

24. Oxydation der Pipitzahoïnsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

20 gr Pipitzahoïnsäure wurden in 300 cm^3 2norm. Natronlauge gelöst, mit 400 cm^3 Wasser verdünnt und mit 700 cm^3 käuflichem Wasserstoffsuperoxyd (ca. 3 % H_2O_2) versetzt; die Lösung erwärmt sich etwas. Man lässt sie 10–14 Tage unter zeitweiligem Durchschütteln stehen und wenn sie nach dieser Zeit noch nicht ganz entfärbt ist, so setzt man mehr Wasserstoffsuperoxyd zu, erwärmt eventuell auf dem Wasserbade sehr gelinde und kurze Zeit, 2—5 Minuten, und lässt dann wieder bis zum vollständigen Verschwinden der violetten Farbe stehen. Ich habe im Ganzen auf 20 gr Pipitzahoïnsäure 1 Lit. Wasserstoffsuperoxyd gebraucht. Eine so ausgeführte Oxydation verlangt eine Zeit von 20—25 Tagen. Wenn die alkalische Lösung farblos geworden ist, so wird sie mit verd. Schwefelsäure angesäuert; es fällt ein farbloses, nach höheren Fettsäuren riechendes Oel aus. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht in den ersten Portionen ein farbloses Oel über, das saure Reaktion zeigt. Die Destillation wird solange fortgesetzt, bis das Destillat auf Lackmuspapier keine

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1853. (1889.)

saure Reaktion mehr zeigt. Im Destillationsrückstand bleibt ein gelbes Oel zurück; die mit Hilfe von Äther isolierte Substanz wurde ins Calciumsalz umgewandelt, aber das Salz konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Die flüchtige Säure wird ebenfalls mit Calciumkarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft, dann vom überschüssigen Calciumkarbonat abfiltriert und weiter auf dem Wasserbad bis zur Abscheidung einer Haut auf der Flüssigkeitsoberfläche eingedampft. (Geht man zu weit mit dem Eindampfen, so erhält man nur ölige häutige Abscheidungen.) Die Lösung wird nochmals filtriert und im Vacuum-Exsikkator über Schwefelsäure oder an der Luft stehen gelassen, wobei nach einiger Zeit, an der Luft sehr langsam, Kristalle erscheinen. Beim langsamen Kristallisierenlassen an der Luft bekommt man schönere Kristalle. Auch ein amorpher Körper, als Haut, scheidet sich immer ab, den man mechanisch von den Kristallen trennen kann. Oxydiert man die Pipitzahoïnsäure rasch auf dem Wasserbad, so bekommt man überhaupt sehr wenig von dem kristallinischen Calciumsalz. Vielleicht würde es durch sehr vorsichtige und langsame Oxydation in der Kälte gelingen, noch bessere Resultate zu erzielen, als das bis jetzt geschehen ist. Meiner Erfahrung nach ist die langsame Kristallisation an der Luft derjenigen im Vacuum über Schwefelsäure vorzuziehen.

Analysen:

An der Luft auskristallisiertes Calciumsalz.

I. 0,1914 gr Substanz verloren bei 100 110° 0,0094 gr H_2O
0,1820 gr wasserfreie Substanz gaben 0,0698 gr $CaSO_4$

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_9H_{17}O_2)_2Ca$	Ca 11,32 %	Ca 11,30 %
$(C_9H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$	$H_2O = 4,83$ %	$H_2O = 4,91$ %

II. 1) 0,3543 gr Substanz gaben 0,4704 gr CO_2, 0,1661 gr H_2O und 0,1508 gr Ag
2) 0,2677 gr Substanz gaben 0,3511 gr CO_2, 0,1265 gr H_2O und 0,1146 gr Ag
3) 0,3212 gr Substanz gaben 0,1359 gr Ag

Berechnet für:

	$C_8H_{13}O_2Ag$	$C_9H_{17}O_2Ag$
C =	38,24 %	40,75 %
H =	6,02 %	6,46 %
Ag =	42,99 %	40,71 %

Gefunden:

	I.	II.	III.
C =	36,21 %	35,77 %	—
H =	5,24 %	5,28 %	—
Ag =	42,57 %	42,80 %	42,31 %

Im Vacuum über Schwefelsäure auskristallisiertes Calciumsalz.

1) 0,2608 gr Substanz gaben bei 100—110° 0,0204 gr H_2O
0,2404 gr H_2O freie Substanz gaben 0,1014 gr $CaSO_4$
2) 0,1666 gr Substanz (Silbersalz) gaben 0,0699 gr Ag

Gefunden:

Ca = 12,43 % H_2O = 7,83 % Ag = 41,96 %

Berechnet für:

$(C_8H_{13}O_2)_2Ca$ Ca = 12,30 %
$(C_8H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$ H_2O = 5,23 %
$(C_8H_{13}O_2)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$ H_2O = 7,64 %

Die Resultate der Analysen lassen also einstweilen die Frage offen, ob Salze der Säure $C_8H_{14}O_2$ oder $C_9H_{15}O_2$ vorliegen. Immerhin sprechen die Zahlen mehr für $C_8H_{14}O_2$; die Silbergehalte lassen sich nur mit dieser Annahme vereinigen.

25. Oxydation der Oxypipitzahoïnsäure mit Wassertoffsuperoxyd in alkalischer Lösung.

Ein Versuch gab eine mit Wasserdampf flüchtige und eine nichtflüchtige Säure. Die Säuren und ihre Calciumsalze kristallisieren nicht. Die flüchtige Säure ist schwer löslich in Wasser und scheidet sich als Oel ab. Dem Geruch nach scheint sie identisch mit der bei der Oxydation der Pipitzahoïnsäure mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen flüchtigen Säure zu sein.

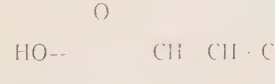
26. Oxydation der Oxypipitzahoïnsäure und Pipitzahoïnsäure mit Kaliumpermanganatlösung in alkalischer Lösung.

Mehrere Versuche mit der Oxypipitzahoïnsäure und ein Versuch mit der Pipitzahoïnsäure auch bei dieser Oxydationsmethode gaben eine mit Wasserdampf flüchtige und eine nichtflüchtige Säure. Beide Oxydationsprodukte sind in Wasser leicht löslich, es scheidet sich kein Oel aus. Die Darstellung eines kristallisierten Salzes aus den Säuren gelang nicht.

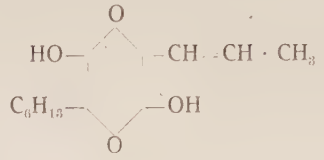
Meiner Ansicht nach müssten zukünftige Untersuchungen über die Pipitzahoïnsäure hauptsächlich deren Oxydation ins Auge fassen und mit verschiedenen gelinderen Oxydationsmitteln ausarbeiten, um das Ziel zu erreichen, nur die primär entstandenen Spaltungsprodukte zu fassen und die sekundären, die Arbeit erschwerenden, zu vermeiden.

Zusammenstellung der Resultate.

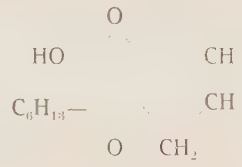
1. Durch Ozonisierung in Chloroformlösung entstehen aus:
   a) p-Diäthyldioxychinon → Propionsäure und Oxalsäure.
   b) p-Dioxyxlyochinon → Essigsäure und Oxalsäure.
   c) Dioxychinon (in Aceton) → Ameisensäure und Oxalsäure.
   d) Nitranilsäure (in Aceton) → Ameisensäure, Salpetersäure und Oxalsäure.
   e) Benzochinon → Ameisensäure und Oxalsäure.
   Das Benzochinonozonid hat die empirische Zusammensetzung $C_6H_4O_9$ (normalerweise müsste ein Ozonid von der Formel $C_6H_4O_8$ entstehen).
   f) Dioxythymochinon → Isobuttersäure und Oxalsäure. Die ebenfalls erwartete Essigsäure konnte nicht nachgewiesen werden.
2. Die Oxypipitzahoïnsäure gibt mit Ozon die als Osazon isolierbare $\alpha\beta$-Diketobuttersäure, Oxalsäure und weitere nicht greifbare, schlecht definierte Oxydationsprodukte.
3. Pipitzahoïnsäure liefert mit Ozon die $\alpha\beta$-Diketobuttersäure, bzw. das 4-Benzolazo-1-phenyl-3-methylpyrazolon-5, das aus dem Osazon der $\alpha\beta$-Diketobuttersäure durch Wasserabspaltung entsteht.
4. Durch Oxdyation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung entsteht aus der Pipitzahoïnsäure eine Fettsäure mit 8 Kohlenstoffatomen, wahrscheinlich eine Caprylsäure.
5. Höhere homologe Fettsäuren der Essigsäurereihe, z. B. Isoamylessigsäure, können durch Ozon zerstört werden, unter Bildung von Bernsteinsäure.
6. Der Pipitzahoïnsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, kommt wahrscheinlich die Konstitution eines Hexyl-propenyl-oxychinons zu:



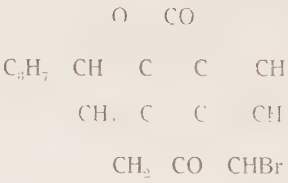
7. Die Oxypipitzahoïnsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, muss dann folgende Konstitution besitzen und als Hexyl-propenyl-dioxychinon bezeichnet werden:



8. Das Perezinon, $C_{15}H_{18}O_3$, von *F. Mylius* ist wahrscheinlich ein Indenabkömmling der Formel:



9. Durch gleichzeitige Reduktion und Acetylierung der Oxypipitzahoïnsäure entsteht das Tetraacetyl-hexyl-propenyltetraoxybenzol vom Schmelzpunkt 97—98°.
10. Aus Perezinon mit überschüssigem Brom entsteht ein Bromperezinon vom Schmelzpunkt 203° und der wahrscheinlichen Formel:



Bei der Bromierung findet gleichzeitig eine Oxydation statt. Das Bromperezinon hat den Phenolcharakter des Perezinons verloren.

11. Die „Bernsteinsäurespaltung" der Oxypipitzahoïnsäure konnte bis jetzt noch nicht mit Erfolg durchgeführt werden.
12. Die p-Dialkyldioxychinone werden durch Natriumamalgam bei einer Temperatur von ca. 100° zu Dialkyldihydroresorcinen reduziert.

13. Durch Reduktion der Oxypipitzahoïnsäure mit Natriumamalgam entsteht das Hexyl-propenyl-dihydroresorcin vom Schmelzpunkt 140—144°.
14. Durch Reduktion des Dioxythymochinons mit Natriumamalgam entsteht das Methyl-isopropyl-dihydroresorcin vom Schmelzpunkt ca. 170°.
15. Die Oxydation der Oxypipitzahoïnsäure und Pipitzahoïnsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gab keine kristallisierbaren Spaltungsprodukte.

Vita.

Ich, Robert Leepin, bin am 31. (18. a. St.) Mai 1886 in Fistehlen (Livland) als Sohn des Grundbesitzers Peter Leepin und dessen Ehefrau Anna, geboren. Vom August 1898 bis Ende Februar 1906 besuchte ich das humanistische Alexander-Gymnasium in Riga. Die Revolution von 1905 und die darauf folgende politische Reaktion zwang mich den weiteren Besuch des Gymnasiums zu unterbrechen und zwei Monate vor der Maturitätsprüfung meine Heimat zu verlassen.

Im Oktober 1906 wurde ich auf Grund meines Abgangszeugnisses an der Universität Giessen immatrikuliert, woselbst ich ein Semester Chemie studierte. Zu Ostern 1907 wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert, wo ich meine Studien fortsetzte und absolvierte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren:

In Basel: *Fr. Fichter, R. Nietzki, H. Rupe, G. Senn, A. Fischer, A. Hagenbach, A. Bernoulli, H. Zickendraht.*

In Giessen: *Naumann, König, Schroeder.*

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen der beste Dank ausgesprochen.

Seit März 1911 bis März 1912 arbeitete ich als Privatassistent von Herrn *Prof. Dr. Fr. Fichter.*

Vorliegende Arbeit wurde in der Anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer und Vorgesetzten, Herrn *Prof. Dr. Fr. Fichter,* für das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte und für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die bei deren Ausführung erteilten Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.